



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Synteza gwiazdzistych polimerów tlenku propylenu i glicydolu oraz określenie ich właściwości

**Author:** Beata Swinarew

**Citation style:** Swinarew Beata. (2012). Synteza gwiazdzistych polimerów tlenku propylenu i glicydolu oraz określenie ich właściwości. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski  
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach  
Instytut Nauki o Materiałach

**Beata Swinarew**

***Synteza gwiazdzistych polimerów tlenku  
propylenu i glicydotu oraz określenie ich  
właściwości***

**Praca doktorska**

Promotor:

*dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, prof. UŚ*

Katowice 2012

„Praca była współfinansowana ze środków  
Unii Europejskiej w ramach  
Europejskiego Funduszu Społecznego  
(projekt RFSD 2)”

**Wyniki badań zostały przedstawione w następujących pracach:**

1. A. Stolarzewicz, B. Morejko, Z. Grobelny, B. Piekarnik, T. Niedziela, B. Trzebicka;  
New kind of star-shaped polyethers prepared with the use of cyclic oligo(potassium glycidoxide);  
React. Funct. Polym. 67 (2007) 669
2. B. Piekarnik, A. Swinarew, A. Stolarzewicz  
Synthesis of star-shaped poly(propylene oxide) containing four arms with hydroxyl end groups  
Proceedings of Scientific Conference: Polymer Chemistry and Technology, Kaunas 2009, p. 138
3. Beata Swinarew  
Badania nad syntezą i zastosowaniem nowych gwiazdzistych polieterów  
Zbiór sprawozdań Stypendystów Regionalnego Funduszu Stypendiów Doktoranckich 2, Zabrze 2011

Podziękowania składam promotorowi  
Panu dr hab. inż. Zbigniewowi Grobelnemu, prof. UŚ  
za pomoc podczas redagowania pracy.

Mojemu Mężowi  
za wiele cierpliwości, nieustanne wsparcie i pomoc  
podczas przygotowywania rozprawy doktorskiej  
Serdecznie dziękuję

Beata Swinarew

Imię i nazwisko autora rozprawy	<b>Beata Swinarew</b>
Imię i nazwisko promotora rozprawy	<b>dr hab. inż. Zbigniew Grobelny, prof. UŚ</b>
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	<b>Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach</b>
Dziedzina naukowa	<b>Nauki techniczne</b>
Dyscyplina naukowa	<b>Inżynieria materiałowa</b>
Tytuł pracy	<b>Synteza gwiazdzistych polimerów tlenku propylenu i glicydolu oraz określenie ich właściwości</b>

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie us.edu.pl oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

DATA .....

PODPIS AUTORA

*Swinarew Beata*

I	STRESZCZENIE.....	9
II	PRZEGLĄD LITERATURY.....	11
1.	WSTĘP.....	12
2.	POLIMERYZACJA JONOWA.....	15
2.1.	Polimeryzacja anionowa.....	17
2.2.	Polimeryzacja kationowa.....	23
2.3.	Polimeryzacja żyjąca.....	26
2.4.	Kopolimeryzacja jonowa.....	27
3.	BUDOWA POLIMERÓW.....	29
3.1.	Polimery liniowe.....	29
3.2.	Polimery rozgałęzione.....	30
3.3.	Dendrymery.....	32
3.4.	Polimery gwiazdziste.....	38
4.	SYNTEZA POLIETERÓW.....	40
4.1.	Polimeryzacja tlenu propylenu.....	42
4.2.	Polimeryzacja glicydotu.....	48
5.	POLIURETANY – POLIMERY W PRZEMYSŁE.....	52
5.1.	Surowce do otrzymywania poliuretanów.....	52
5.2.	Model kinetyczny procesu poliaddycji diizocyjanianów z poliolami.....	54
6.	RADIACYJNA MODYFIKACJA POLIMERÓW DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE.....	56
III	CEL PRACY.....	58
IV	TEZA PRACY.....	58
V	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	59
7.	MATERIAŁY I METODY BADAWCZE.....	60
7.1.	Reagenty.....	60
7.2.	Przepisy preparatywne.....	61
7.2.1.	Makroinicjator.....	61
7.2.2.	Polimeryzacje.....	62
7.2.2.1.	Poli(tlenek propylenu).....	62
7.2.2.2.	Poli(glicydotu).....	62
7.2.2.3.	Kopolimeryzacje.....	63
7.2.2.4.	Poli(tlenek propylenu) w powiększonej skali.....	63
7.2.2.5.	4-ramienny poli(tlenek propylenu).....	64
7.2.3.	Opis przeprowadzonych syntez.....	65
7.2.4.	Nowa metoda oczyszczania poli(tlenku propylenu) syntezowanego w powiększonej skali .....	82
7.3.	Metody badawcze.....	83
7.3.1.	Spektroskopia w podczerwieni (IR).....	83
7.3.2.	Oznaczenie liczby epoksydowej (LE).....	83
7.3.3.	Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR).....	84



7.3.4. Chromatografia żelowa (SEC).....	84
7.3.5. Spektrometria masowa z jonizacją laserową wspomagana matrycą z detektorem czasu przelotu (MALDI-TOF).....	84
7.3.6. Naświetlanie.....	85
7.3.7. Obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (MRI).....	85
7.3.8. Badania wytrzymałościowe.....	85
VI WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA.....	86
8. Analiza chemiczna i masowa otrzymanych polimerów.....	87
9. Materiały do zastosowania w planowaniu leczenia.....	97
10. Materiały do syntezy poliuretanów.....	103
VII WNIOSKI.....	114
VIII LITERATURA.....	116
IX ZAŁĄCZNIKI.....	126

# **I. STRESZCZENIE**

Polieterole, głównie polimery tlenku etylenu lub tlenku propylenu z dwoma lub trzema grupami hydroksylowymi, są wytwarzane w skali przemysłowej przy użyciu wodorotlenku potasu i glikolu względnie gliceryny. Takie polimery mają budowę liniową, a po reakcji z diizocyjanianem tworzą elastomery poliuretanowe (sztuczna skóra) lub pianki (sztywne lub elastyczne) [1-2].

Niniejsza praca podzielona została na dwa etapy: synteza gwiazdzistych polieterów i próba aplikacji otrzymanych polimerów. Metodologia zastosowana w pierwszej części badań bazuje na inicjowaniu polimeryzacji oksiranów za pomocą cyklicznych mulifunkcyjnych alkoholów. Inicjatorem jest cykliczny oligo(glicydolan potasu) aktywowany eterem 18-korona-6. W zależności od stężenia eteru koronowego otrzymywany jest makroinicjator z trzema lub sześcioma alkoholowymi grupami funkcyjnymi [3].

Przy zastosowaniu tego rodzaju makroinicjatora otrzymane zostały gwiazdziste homopolimery tlenku propylenu oraz jego kopolimery z glicydolem lub innymi monomerami oksiranowymi. Polimery te testowano jako nowe materiały w radioterapii onkologicznej jako dozymetry żelowe stosowane do trójwymiarowej wizualizacji rozkładu dawki promieniowania [4-6] i jako elastyczny segment w syntezie nowych poliuretanów do zastosowań w górnictwie i przy budowie tuneli.

Badania prowadzone były przy współpracy z Centrum Onkologii – Instytutem Marii Skłodowskiej-Curie w Gliwicach oraz z firmą Minova Ekochem S.A. w Siemianowicach Śląskich.

Wykonano szereg syntez używając różnych kombinacji liczby reagentów, jak i ich ilości molowych. Otrzymano kopolimery glicydolu i tlenku propylenu z dodatkiem 1,2,7,8-diepoksyoktanu, które umożliwiły podjęcie testów medycznych.

Wykonano także syntezę tlenku propylenu w powiększonej skali i wykorzystano go do otrzymania poliuretanu. Uzyskany poliuretan charakteryzuje się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie przy jednoczesnym wysokim wydłużeniu względnym w porównaniu do materiału referencyjnego. Wyniki pracy były prezentowane na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych.

## **II. PRZEGLĄD LITERATURY**

## 1. WSTĘP

Polimer (gr.: polymeres – wieloczęściowy, zbudowany z wielu części) jest to substancja chemiczna składająca się z makrocząsteczek.

Tworzywa sztuczne to materiały oparte na polimerach syntetycznych, które zastępują tradycyjne materiały takie jak drewno, ceramika, metal, kauczuk naturalny, gutaperka, masy plastyczne oraz stanowią grupę zupełnie nowych materiałów, które nie mają swoich naturalnych odpowiedników.

W skład tworzyw sztucznych oprócz polimerów wchodzi różnego rodzaju dodatki nadające im określone właściwości fizyczne. Mogą to być:

- ✓ napelniacze
- ✓ plastyfikatory
- ✓ stabilizatory [antyozonanty, dodatki zmniejszające palność]
- ✓ antystatiki
- ✓ barwniki
- ✓ dodatki przeciwścienne

Jednym z najważniejszych polimerów naturalnych jest kauczuk. Produkt jego przeróbki - guma jest najstarszym znanym tworzywem sztucznym. Pierwsze informacje o elastycznej żywicy, z której Indianie lepili piłki, pochodzą od Krzysztofa Kolumba. Jednak dopiero w 1739 roku wysłany do Ameryki przez Paryską Akademię Nauk geograf, Charles Maria de la Condamine, przesłał do Europy bryłkę kauczuku i opis wykorzystania tego surowca. Zapomniana bryłka, trzydzieści lat po sprowadzeniu jej do Europy, wpadła w ręce Josepha Priestleya, który przypadkowo odkrył, że nadaje się ona do wycierania ołówka. Stąd wzięła się, do dziś używana w języku angielskim, nazwa gumy - rubber (wycieracz). Przez następne pół wieku kauczuk nie zrobił zawrotnej kariery. Uformowane z niego przedmioty łatwo deformowały się po ogrzaniu, natomiast zimą stawały się sztywne i kruche. Sytuację tę zmieniło dopiero odkrycie przez Amerykanina Charlesa Goodyeara metody uszlachetniania kauczuku [7]. Goodyear stosował kauczuk w celu impregnowania worków pocztowych do przewozu listów. Niestety, ze względu na częste przypadki sklejanie się ogrzewanych przez słońce worków, zbankrutował. Zniechęcony do wyrobów kauczukowych, Goodyear wraz z Natanielem Haywardem zajęli się badaniami materiałów wybuchowych. Przy

okazji tych badań odkryli, że poprzez stapianie kauczuku z siarką można otrzymać substancję odporną na temperaturę powyżej 100°C i elastyczną poniżej -15°C. Na cześć rzymskiego boga Wulkan, odkryty w 1839 roku proces wytwarzania udoskonalonej gumy nazwano wulkanizacją.

Drugą podstawową grupą polimerów otrzymywanych z surowców naturalnych jest celuloza i jej pochodne. Poddając celulozę odpowiedniej obróbce ( bez modyfikowania jej budowy chemicznej), można otrzymać papier oraz włókno nazywane sztucznym jedwabiem. Przez estryfikację obecnych w cząsteczce celulozy grup hydroksylowych otrzymuje się estry celulozy, zawierające maksymalnie trzy grupy estrowe w każdym merze. W ten sposób otrzymuje się octan celulozy - bezbarwną, przezroczystą substancję stałą, dającą się formować w cienkie folie i włókna o dużej wytrzymałości. Również niektóre farby i lakiery zawierają octan celulozy. W analogiczny sposób można otrzymać azotan (V) celulozy nazywany potocznie nitrocelulozą. Jest to substancja niezwykle łatwopalna. Pod nazwą bawełny strzelniczej jest stosowana do wyrobu prochu bezdymnego. Ponadto otrzymuje się z niej lakiery i celuloid. Dawniej celuloid (wyprodukowany w 1869 przez rozpuszczenie azotanu celulozy w kamforze a następnie kontrolowane odparowywanie kamfory, aż do uzyskania stałego produktu) był wykorzystywany do produkcji taśm filmowych. Jednak, ze względu na swoją łatwopalność, został zastąpiony innymi tworzywami, między innymi octanem celulozy.

Tak więc, początek syntezie polimerów dały przypadkowe doświadczenia, prowadzące do uzyskania nowych materiałów. Następne odkrycia , które wpisały się w historię tej dziedziny chemii to żywice fenolowo-formaldehydowe i opatentowanie przez Baekelanda bakelitu w 1909 roku. Tworzywo to, pomimo niezbyt dużej wytrzymałości mechanicznej i sporej kruchości, przez wiele lat było jedynym masowo stosowanym tworzywem sztucznym. Jego głównymi zaletami jest niepalność, nietopliwość, brak rozpuszczalności, niskie przewodnictwo elektryczne, słaba przewodność cieplna oraz względnie duża odporność chemiczna.

Od roku 1933 rozwój chemii polimerów następował szybko. Najpierw rozpoczęła się przemysłowa produkcja poli(etylenu) wysokociśnieniowego, w 1937 poli(chloroku winylu), 1938 poli(styrenu), a w latach 40-tych XX wieku

rozpoczęto produkcję poli(metakrylanu metylu), poli(tetrafluoroetyleny) poliamidów i poliuretanów.

Udowodnienie przez Hermanna Staudingera (nagroda Nobla w roku 1953) łańcuchowej budowy zapoczątkowało naukę o polimerach. Oprócz odkryć przełomowych, do których należy ustalenie przez Staudingera, makrocząsteczkowej budowy polimerów, znane są w rozwoju chemii polimerów liczne odkrycia, które nie mają tak zasadniczego znaczenia. Mimo to, niektóre z nich zostały już uhonorowane Nagrodą Nobla. W dotychczasowym opisie występowały makrocząsteczki liniowe pod postacią nici o jednym kierunku wyróżnionym w przestrzeni, które noszą również nazwę makrocząsteczek jednożyłowych (jednoniciowych). Należą do nich poliolefiny (np. polietylen), polimery winylowe, poliamidy, poliestry oraz biomakromolekuły (np. celuloza). Liczne makrocząsteczki, wśród nich także polimery syntetyczne o masowym zastosowaniu, zbudowane są z łańcuchów o różnym stopniu rozgałęzienia. Makrocząsteczki tworzą również struktury przestrzenne. Makrocząsteczki polipeptydów i kwasów nukleinowych (omówienie tych biopolimerów wykracza poza zakres obecnego opracowania) są zbudowane z dwóch (a nieraz trzech) liniowych makrocząsteczek, połączonych wiązaniami wodorowymi i splecionych w helisę. Trójwymiarowymi makrocząsteczkami są diament i grafit. Wśród tych struktur poczesne miejsce zajmują fulereny i tzw. nanorurki.

Odkrycie fulereny (C<sub>60</sub>) dało zatem impuls do intensywnej pracy w pokrewnych dziedzinach. W chemii polimerów nanorurki i fulereny zdomowały się już wkrótce po ich odkryciu.

Polimery są izolatorami. Wykonuje się z nich osłony przewodów elektrycznych i obudowy urządzeń elektrycznych (na ogół z polietylenu, polipropylenu i polistyrenu oraz kopolimerów styrenu). W roku 2000 przyznano Nagrodę Nobla za odkrycie polimerów przewodzących. Obecnie nie ma chyba dzisiaj dziedziny życia w której polimery i tworzywa sztuczne by się nie pojawiły i nie zdomowały.

## 2. POLIMERYZACJA JONOWA

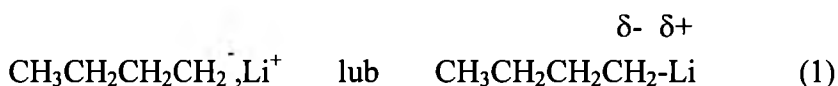
Polimery otrzymuje się głównie na drodze:

- polimeryzacji
- polikondensacji
- poliaddycji
- modyfikacji chemicznej polimerów naturalnych lub syntetycznych.

Rodzaj i właściwości otrzymanego polimeru zależą w dużej mierze od budowy monomeru. W wyniku polimeryzacji monomerów dwufunkcyjnych powstają polimery o budowie liniowej (łańcuchowej), które na ogół są topliwe i rozpuszczalne.

Jeżeli w procesie polimeryzacji użyte zostaną monomery wielofunkcyjne (zawierające dwa wiązania podwójne lub co najmniej trzy grupy funkcyjne), wówczas powstaje polimer usieciowany o bardzo dużych cząsteczkach (teoretycznie kształtka polimeru może być jedną makrocząsteczką). Jest on nietopliwy i nierozpuszczalny w żadnym rozpuszczalniku.

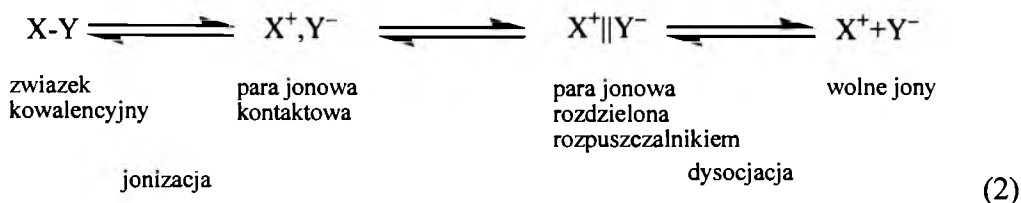
Polimeryzacją jonową powinny być nazywane procesy, w których centrami aktywnymi są jony: aniony lub kationy. W fizycznej chemii organicznej pod pojęciem reakcji jonowej rozumie się jednak nie tylko reakcje, w których biorą udział jony, ale również reakcje przebiegające przez silnie polarne stany przejściowe (spolaryzowane wiązania kowalencyjne). Typowymi przykładami są związki litoorganiczne. Zależnie od kryterium oceny, wiązanie węgiel-lit w *n*-butylolicie traktuje się jako wiązanie jonowe lub silnie spolaryzowane wiązanie kowalencyjne (schemat 1)



W pojęciu polimeryzacji jonowej mieszczą się zatem zarówno te procesy, w których centra aktywne mają budowę jonową, jak i takie, w których centra aktywne zawierają spolaryzowane wiązanie o charakterze wiązania kowalencyjnego. Te ostatnie, nazywa się procesami jonowo-koordynacyjnymi lub pseudojonowymi. Często występują układy, w których w propagacji mogą równolegle uczestniczyć zarówno jonowe, jak i kowalencyjne centra aktywne.



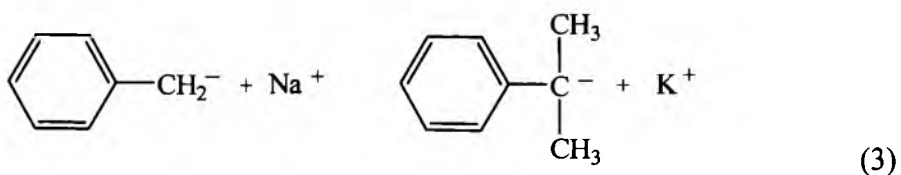
Sytuację, która występuje w przypadku heterogenicznego rozerwania wiązania, opisuje schemat Winsteina (schemat 2)



W fazie ciekłej cząsteczki rozpuszczalnika oddziałują ze składnikami układu, przy czym oddziaływanie to, w przypadku rozpuszczalników polarnych, tj. mających wyraźny moment dipolowy i znaczną stałą dielektryczną, jest silniejsze ze składnikami o wyraźniej zaznaczonym charakterze polarnym.

Oddziaływanie rozpuszczalnika, ogólnie określane mianem solwatacji, powoduje zmniejszanie barier energetycznych między poszczególnymi stanami, ułatwiając jonizację i dysocjację oraz obniżenie energii form jonowych, utrudniając ich rekombinację.

Silniej spolaryzowane wiązanie łatwiej ulega jonizacji. Gdy różnica elektroujemności jest znaczna, np. w przypadku atomów węgla i potasu (odpowiednio 2,8 i 0,8 w skali Paulinga), to występują wyłącznie struktury jonowe, np. benzylosód lub kumylopotas występują w roztworach wyłącznie jako jony (schemat 3)



Gdy różnica w elektroujemności atomów tworzących wiązanie jest mała, jonizacja jest trudniejsza. Należy jednak pamiętać, że na stopień polaryzacji i siłę wiązania wpływa nie tylko rodzaj tworzących je atomów, ale i rodzaj podstawników przy tych atomach. Na przykład chlorek metylu,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  w warunkach typowych dla reakcji organicznych występuje wyłącznie jako związek kowalencyjny; wiązanie C-Cl w tym związku nie ulega jonizacji. To samo wiązanie w chlorku trifenylometylowym  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  jonizuje stosunkowo łatwo i w silnie solwatującym rozpuszczalniku (np. w ciekłym  $\text{SO}_2$ ) chlorek

trifenylometylowy jest w dużym stopniu zjonizowany. Wynika to z efektów indukcyjnych i rezonansowych grup  $C_6H_5$ , ułatwiających heterogeniczny rozpad wiązania C-Cl i stabilizujących ładunek dodatni na atomie węgla.

Wpływ środowiska, a więc rodzaju rozpuszczalnika (przy czym w przypadku ciekłej substancji w stanie czystym rozpuszczalnikiem jest ona sama), procesy jonizacji i dysocjacji są złożone. Wpływ ten opisuje się w kategoriach polarności środowiska i jego zdolności solwatacyjnej. Rozpuszczalniki polarne ułatwiają zarówno jonizację, jak i dysocjację. Z tego punktu widzenia rozpuszczalniki najczęściej stosowane w procesach polimeryzacji można umownie podzielić na następujące grupy:

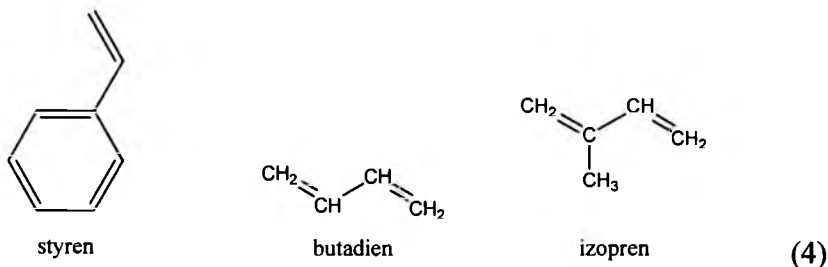
- rozpuszczalniki niepolarne, np. węglowodory alifatyczne (heksan, cykloheksan), węglowodory aromatyczne (benzen, toluen), niektóre chlorowco-węglowodory (czterochlorek węgla, 1,2-dichloroetan),
- rozpuszczalniki o umiarkowanej polarności, np. chlorowcowęglowodory (chlorek metylenu, chloroform) albo etery (tetrahydrofuran (THF), dimetoksyetan),
- rozpuszczalniki polarne, np. nitropochodne (nitrometan, nitrobenzen, ciekły dwutlenek siarki, ciekły amoniak, dimetyloformamid (DMF)).

W procesie jonizacji oraz procesie dysocjacji różnoimienne ładunki elektryczne zostają rozdzielone, a więc z punktu widzenia wyłącznie oddziaływań elektrostatycznych procesy te powinny być endotermiczne. W rzeczywistości obserwuje się efekt odwrotny: zarówno jonizacja, jak i dysocjacja są procesami egzotermicznymi. Obniżenie temperatury powoduje zwiększenie stałej równowagi jonizacji i dysocjacji przedstawionych na schemacie 2.

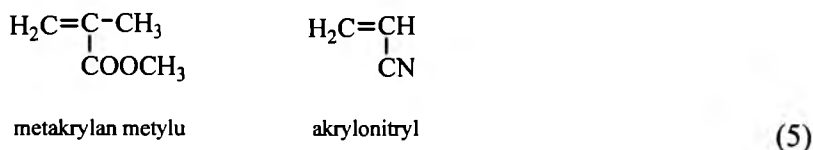
### 2.1. Polimeryzacja anionowa

Według mechanizmu anionowego polimeryzacji ulegają następujące grupy związków:

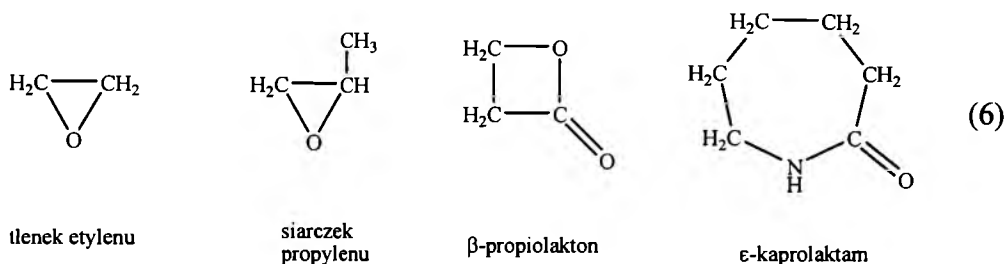
a) monomery węglowodorowe, np. styren, butadien i izopren (schemat 4)



b) monomery polarne, np. metakrylany i akrylonitryl (schemat 5)



c) związki heterocykliczne, zwłaszcza niektóre cykliczne etery, siarczki, laktony i laktamy (schemat 6)

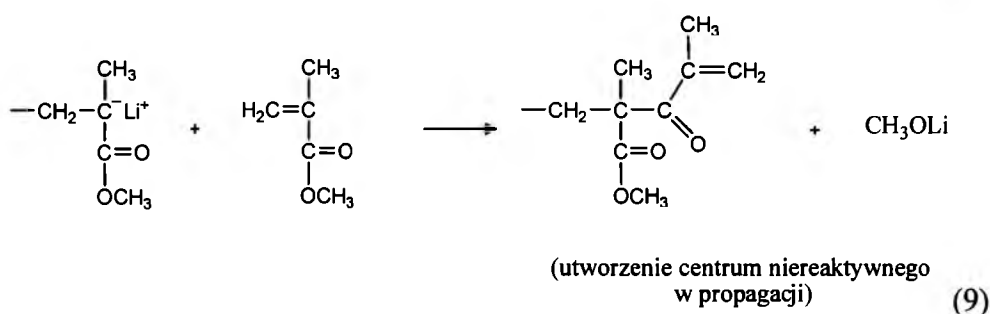
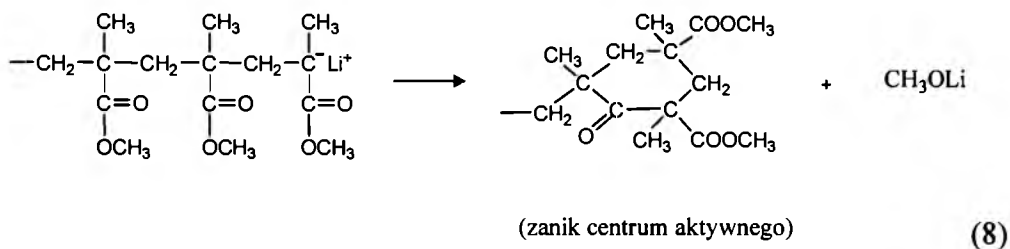


Do inicjowania polimeryzacji anionowej monomerów winylowych stosuje się najczęściej:

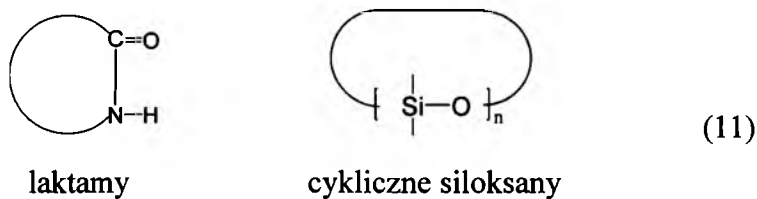
- metale alkaliczne (lit, sód, potas) gdzie inicjowanie przebiega w wyniku przeniesienia elektronu z atomu metalu na cząsteczkę monomeru i utworzenia odpowiedniego rodnikoanionu, który w kolejnym stadium na ogół ulega rekombinacji do dianionu;
- rodnikoaniony, powstające w wyniku przeniesienia elektronu w reakcji między metalami alkalicznymi i węglowodorami o małym potencjale jonizacji, np. naftalenem; inicjowanie przebiega w wyniku kolejnego przeniesienia elektronu z monomeru do rodnikoanionu i rekombinacji



Tak więc, tylko pewna część inicjatora zostaje przekształcona w karboanionowe aktywne centra propagacji. Powstający metanolan litu nie jest zdolny do reakcji z monomerem. Reakcje uboczne są możliwe również na etapie propagacji (schemat 8 i 9)



Także wiele związków heterocyklicznych łatwo polimeryzuje zgodnie z mechanizmem anionowym (schemat 10 i 11)

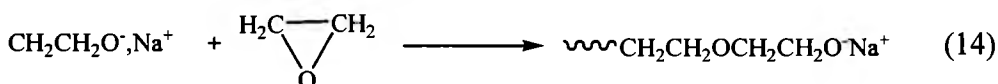


W przeciwieństwie do polimeryzacji anionowej monomerów winylowych, w których centrami aktywnymi są odpowiednie karboaniony, w polimeryzacji anionowej monomerów heterocyklicznych centra aktywne

stanowią aniony, w których ładunek ujemny jest zlokalizowany nie na atomie węgla, lecz na heteroatomie (schemat 12 i 13).

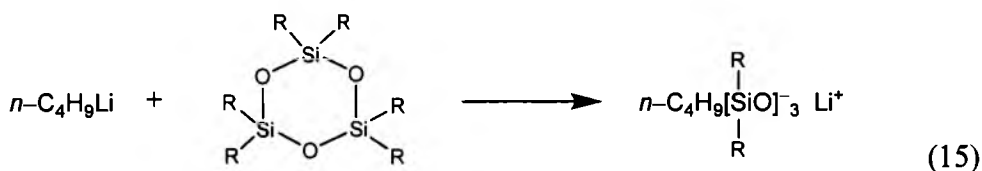


Propagację w polimeryzacji anionowej tlenku etylenu [3] (oksyranu) przedstawiono na schemacie 14.



Jest ogólną regułą, że związki o budowie zbliżonej do budowy centrów aktywnych są inicjatorami odpowiednich polimeryzacji jonowych. Tak więc polimeryzacja anionowa monomerów heterocyklicznych może być inicjowana alkoholami ( $\text{RO}^-\text{Na}^+$ ), karboksylanami ( $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$ ), a w wielu przypadkach również stosunkowo słabymi zasadami, jak aminy lub fosfiny.

Związki litoorganiczne inicjują polimeryzację anionową niektórych grup monomerów heterocyklicznych przez przyłączenie z otwarciem pierścienia (schemat 15).

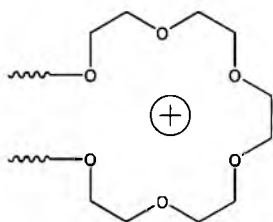


W innych przypadkach mechanizm może być bardziej skomplikowany. Tylko w przypadku tlenku etylenu, siarczku 1,3-propylenu i niektórych laktonów udało się wyeliminować terminację i przeniesienie łańcucha oraz wyznaczyć w warunkach żyjącej polimeryzacji stałe szybkości propagacji z udziałem różnych centrów aktywnych [8]. Przykładowe wyniki zawiera tabela 1.

Tabela 1. Stałe szybkości propagacji ( $k^+$  i  $k^-$ ) w polimeryzacji anionowej wybranych związków heterocyklicznych [8].

Monomer	Rozpuszczalnik i temperatura	$k_p^+ [\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$				$k_p^- [\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
		$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{R}_4\text{N}^+$	
Tlenek etylenu	Tetrahydrofuran 20°C		0,05	0,12		1,7
Siarczek 1,3-propyleny	Tetrahydrofuran -30°C	0,0025		0,23	1,7	4
$\alpha$ -Metylo $\alpha$ -propylo $\beta$ -propio-lakton	Tetrahydrofuran 37°C				0,53	~0,015
$\epsilon$ -Kapro-lakton	Tetrahydrofuran 20°C	1,7				

W przeciwieństwie do polimeryzacji styrenu lub dienów (a więc węglowodorów niensyconych), monomery heterocykliczne i powstające z nich polimery mogą silnie solwatować kationy, będące przeciwnami centrów aktywnych. Występuje to wyraźnie zwłaszcza w przypadku tlenku etylenu, którego polimer (polioksyetylen) jest liniowym analogiem eterów koronowych (schemat 16).



(16)

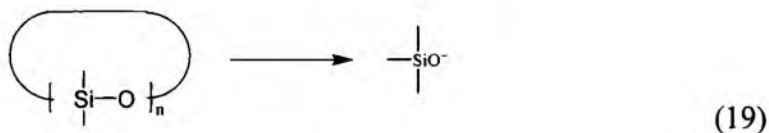
W przypadku polimeryzacji anionowej cyklicznych eterów, siarczków lub siloksanów, budowa centrów aktywnych wynika na ogół z budowy monomeru (schemat 17, 18 i 19)



(17)



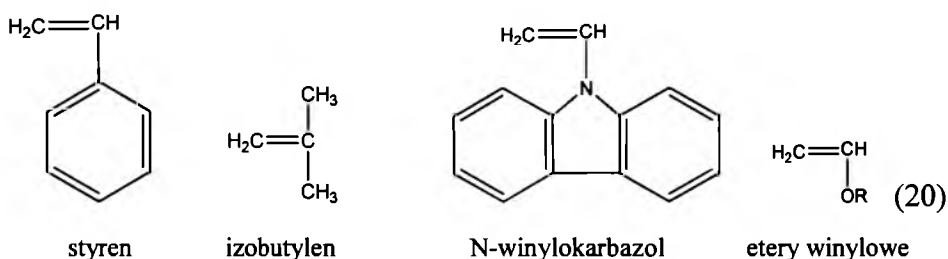
(18)



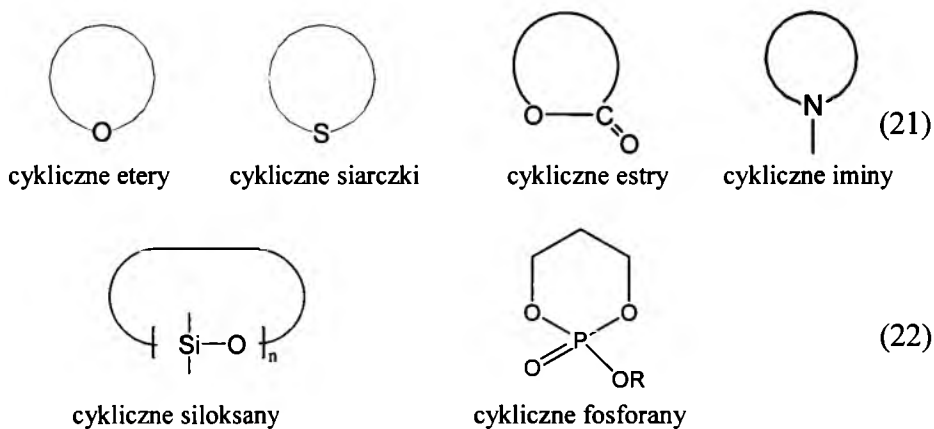
## 2.2. Polimeryzacja kationowa

Związki ulegające polimeryzacji według mechanizmu kationowego można podzielić na dwie grupy:

### a) monomery winylowe (schemat 20)



### b) monomery heterocykliczne (schemat 21 i 22)



Łatwo dostępnymi i tanimi inicjatorami stosowanymi szeroko w polimeryzacji kationowej, zarówno monomerów winylowych, jak i heterocyklicznych są nieorganiczne kwasy Lewisa, takie jak:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ , lub  $\text{BF}_3$ . Tego ostatniego używa się najczęściej w postaci połączeń kompleksowych, np. z eterem etylowym.

W przypadku stosowania tego typu inicjatorów istnieją następujące możliwości:

#### a. wytwarzanie jonu obojnego (tzw. zwitterjonu)



- b. autojonizacja i następne wytworzenie kationu (lub jonizacja w wyniku reakcji z monomerem)
- c. kokataliza, np. z udziałem wody obecnej w układzie jako zanieczyszczenie

Jednoznaczne rozróżnienie między tymi konkurencyjnymi mechanizmami jest bardzo trudne. Uważa się, że mechanizm (a) funkcjonuje np. w następujących układach:

- ✓ monomery winylowe +  $\text{TiCl}_4$
- ✓ epichlorohydryna +  $\text{SnCl}_4$

Mechanizm (b) proponuje się m. in. w przypadku następujących układów:

- ✓ izobutylen +  $\text{AlBr}_3/\text{TiCl}_4$
- ✓ tetrahydrofuran +  $\text{PF}_5$

Jeśli zaś polimeryzację prowadzi się rutynowo bez bardzo rygorystycznego oczyszczania reagentów i odizolowania ich od wpływu atmosfery, należy przede wszystkim brać pod uwagę możliwość występowania mechanizmu (c), a więc przekształcenie  $\text{MtX}_n$  w odpowiedni kwas protonowy w wyniku reakcji z wodą.

Silne kwasy protonowe stanowią dogodną grupę inicjatorów kationowej polimeryzacji. Stosuje się kwasy kompleksowe, takie jak  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$  (kwasy te nie istnieją w stanie czystym, natomiast w postaci kompleksów eterowych  $(\text{H-OR}_2)$ ,  $(\text{MtX}_{n+1})^+$ , które są produktami handlowymi), kwas trifluorometanosulfonowy ( $\text{HOSO}_2\text{CF}_3$ , zwany kwasem triflatowym) lub kwas nadchlorowy ( $\text{HClO}_4$ ). Ostatnio wykazano, że heteropolikwasy (np.  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) są również efektywnymi inicjatorami polimeryzacji kationowej.

Trzecią grupę inicjatorów stanowią organiczne kwasy Lewisa: sole karboniowe i oksoniowe. Są one stosunkowo trwałe i w odpowiednich warunkach mogą być stosowane w stanie czystym. Typowymi przedstawicielami tej grupy inicjatorów są:

- ✓  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \text{A}^-$                       sole trifenylometylowe
- ✓  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+ \text{A}^-$                       sole benzoilowe
- ✓  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+ \text{A}^-$                       sole trietylooksoniowe

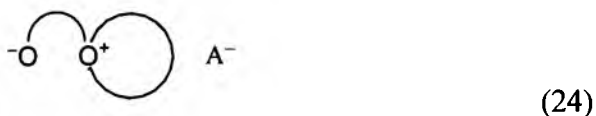
Związki tej grupy stosuje się na ogół jako inicjatory polimeryzacji kationowej monomerów heterocyklicznych.

Polimeryzację kationową można również inicjować, poddając monomer (czasami w obecności odpowiedniego aktywatora) procesom, w wyniku których następuje heterolityczne rozerwanie wiązania (inicjowanie elektrochemiczne lub radiacyjne). Mechanizm inicjowania w takich układach nie został jeszcze wystarczająco wyjaśniony.

Centrami aktywnymi w polimeryzacji kationowej monomerów winylowych są jony karboniowe (karbokationy) (schemat 23),



natomiast w polimeryzacji związków heterocyklicznych – jony oniowe (np. w polimeryzacji cyklicznych eterów – jony oksoniowe) (schemat 24),



W przeciwieństwie do wielu karboanionów, większość karbokationów nie jest trwała, a typową reakcją uboczną, której ulegają jest przeniesienie protonu do cząsteczki monomeru. W wyniku tej reakcji całkowite stężenie centrów aktywnych nie zmienia się, ale propagacja makrocząsteczki zostaje zakończona i zainicjowany zostaje wzrost kolejnej makrocząsteczki. Jest to więc reakcja przeniesienia łańcucha. Jeśli reakcja ta skutecznie konkuruje z propagacją, to uzyskanie polimeru o dużym stopniu polimeryzacji staje się niemożliwe.

W polimeryzacji związków heterocyklicznych centrami aktywnymi są jony oniowe: oksoniowe, sulfoniowe, amoniowe itd.

Otwarcie pierścienia mogłoby w zasadzie prowadzić do wytworzenia izomerycznego jonu karboniowego. Ponieważ jednak atom tlenu, siarki lub azotu, zarówno w monomerze jak i w polimerze, jest mocnym nukleofilem, to równowaga jest niemal całkowicie przesunięta w kierunku jonu oniowego. Oznacza to w praktyce, że w zakresie zwykle stosowanych stężeń i objętości może się nie pojawić nawet jeden jon karboniowy.

Jony oniowe są znacznie stabilniejsze (mniej reaktywne) niż jony karboniowe, dlatego, w przeciwieństwie do polimeryzacji monomerów winylowych, można w pewnych przypadkach w polimeryzacji związków heterocyklicznych wyeliminować reakcje przeniesienia łańcucha i terminacji.

W polimeryzacji kationowej, tak jak i w polimeryzacji anionowej, centra aktywne mogą występować w postaci par jonowych i wolnych jonów. Ze względu na nietrwałość jonów karboniowych, stosunkowo mało wiadomo o ilościowych zależnościach dotyczących udziałów i reaktywności różnych jonów w polimeryzacji monomerów winylowych. Lepiej pod tym względem poznano polimeryzację kationową związków heterocyklicznych [9].

Szczególną cechą tego procesu jest to, że uczestniczące w nim monomery (cyliczne etery, siarczki i aminy) mają stosunkowo silne właściwości solwatacyjne. Solwatacji ulegają kationy. W polimeryzacji anionowej kation jest przeciwnem, jego solwatacja może więc wpłynąć na położenie równowagi między poszczególnymi postaciami jonowymi, ale nie na ich reaktywność. Można więc ogólnie stwierdzić, że im silniejsza jest solwatacja w danym układzie polimeryzującym anionowo, tym większy jest udział bardziej reaktywnych postaci centrum aktywnego i większa wypadkowa stała szybkości propagacji  $k_p$ . Odwrotna sytuacja kształtuje się w polimeryzacji kationowej, gdzie solwatowane jest kationowe centrum aktywne. Kationowe centrum aktywne w postaci wolnego jonu jest „wolnym jonem” z punktu widzenia jego oddziaływania z przeciwnem, ale za to silnie oddziałuje z solwatającymi je cząsteczkami monomeru, co prowadzi zwykle do znacznego zmniejszenia reaktywności. Często więc w polimeryzacji kationowej związków heterocyklicznych różnice w reaktywnościach poszczególnych postaci centrów aktywnych są nieznaczne.

### 2.3. Polimeryzacja żyjąca

W żyjącej polimeryzacji jonowej masa cząsteczkowa rośnie liniowo ze wzrostem stopnia przereagowania i liczbowo średni stopień polimeryzacji ( $DP_n$ ) w dowolnym stadium reakcji można przedstawić wzorem (schemat 25):

$$DP_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} \quad (25)$$

Inicjowanie polimeryzacji jest natychmiastowe, rozrzut mas cząsteczkowych wyrażony jako  $M_w/M_n$  jest wąski i odpowiada rozkładowi Poissona. Oznacza to, że gdy np. stopień polimeryzacji przekracza 20, stosunek  $M_w/M_n$  jest mniejszy niż 1,05.

Jeśli jednak reakcja propagacji jest reakcją odwracalną, jak np. w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych zawierających 5-7 atomów w pierścieniu lub w polimeryzacji niektórych monomerów winylowych (np.  $\alpha$ -metylostyrenu), wówczas nawet gdy warunki polimeryzacji żyjącej są spełnione, rozkład mas cząsteczkowych ulega poszerzeniu i po osiągnięciu stanu równowagi, stosunek  $M_w/M_n$  przybiera wartość 2.

Jeśli reakcja inicjowania przebiega bardzo wolno, wtedy wzrost makrocząsteczek nie zostaje zainicjowany równocześnie. Może zdarzyć się w takich sytuacjach, że cały monomer zostanie zużyty zanim inicjator zużyje się całkowicie (inicjowanie nie jest ilościowe). W takiej sytuacji rozkład mas cząsteczkowych jest poszerzony a układ nie spełnia warunków polimeryzacji żyjącej.

Innym przypadkiem, gdy polimeryzacji nie można zaliczyć do żyjącej jest układ w którym w trakcie polimeryzacji nakładają się efekty powolnej reakcji inicjowania oraz występowania reakcji terminacji lub przeniesienia łańcucha.

#### 2.4. Kopolimeryzacja jonowa

Kopolimeryzacje przebiegające zgodnie z mechanizmem jonowym są bardziej wrażliwe na wpływ środowiska niż reakcje rodnikowe. Stopień jonizacji lub dysocjacji centrów aktywnych zmienia się wraz ze zmianą np. polarności środowiska, przy czym zmiany te mogą być różne w odniesieniu do centrów aktywnych i mogą zależeć od budowy przeciwnonu.

Złożone zależności kinetyczne występujące w kopolimeryzacji jonowej prowadzą czasami do pozornie paradoksalnych wyników. Na przykład, w anionowej kopolimeryzacji styrenu z butadienem, wobec związków litu jako inicjatorów w rozpuszczalnikach węglowodorowych, styren, który w homopolimeryzacji jest znacznie bardziej reaktywny niż butadien, nie wbudowuje się, praktycznie biorąc, do kopolimeru. Monomer mniej reaktywny wygrywa w konkurencji z monomerem bardziej reaktywnym, dzięki temu, że lepiej solwatuje parę jonową i jego lokalne stężenie w sąsiedztwie aktywnego centrum jest większe.

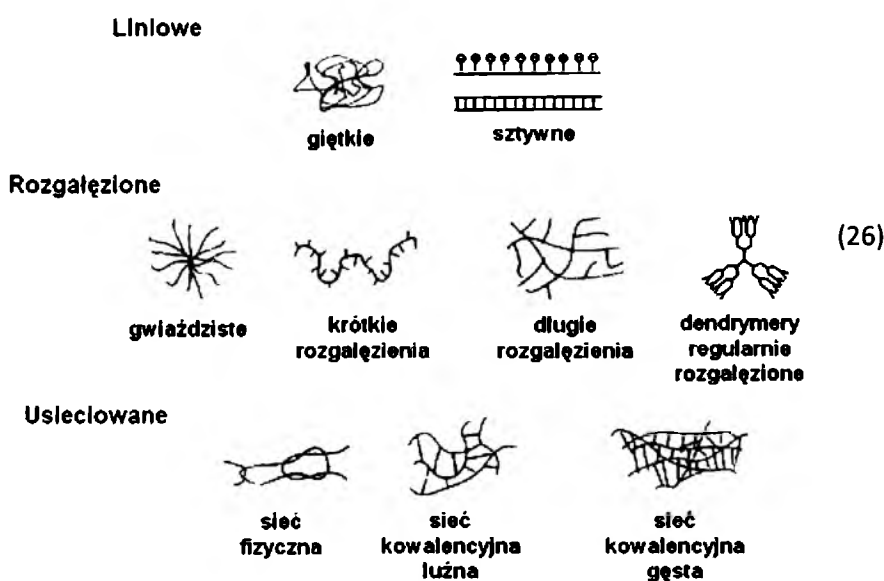
Klasyczny ilościowy opis kopolimeryzacji zakłada nieodwracalność propagacji. W kopolimeryzacjach jonowych monomerów heterocyklicznych niektóre lub wszystkie reakcje propagacji mogą być odwracalne. Szczególną

cechą kopolimeryzacji jonowych w porównaniu z kopolimeryzacjami rodnikowymi jest znacznie większa różnica reaktywności między komonomerami i wynikająca z niej w niektórych kopolimeryzacjach jonowych wyraźniejsza tendencja do tworzenia bloków.

Kopolimeryzacja jonowa stwarza możliwość otrzymywania idealnych kopolimerów blokowych. Jeżeli oba monomery mogą tworzyć polimery żyjące, to sekwencję reakcji można powtarzać wielokrotnie, otrzymując kopolimer multiblokowy. Można również na pierwszym etapie zastosować inicjator difunkcyjny, co sprawia, że na drugim etapie łańcuch drugiego komonomeru nadbudowuje się z obu stron makrocząsteczki, dając kopolimer triblokowy. Ponieważ na każdym etapie polimeryzacji żyjącej można otrzymać segment o ściśle określonej masie cząsteczkowej i wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych, kopolimery blokowe otrzymywane w sekwencyjnej polimeryzacji jonowej mają jednorodną i ściśle określoną budowę.

### 3. BUDOWA POLIMERÓW

Pierwsze tradycyjne polimery, które zaczęły stanowić obiekt zainteresowania chemików w pierwszej połowie XX wieku i weszły do użytku codziennego, były makrocząsteczkami liniowymi (np. nylon). W niektórych, np. wolnorodnikowych syntezach z zasady ukierunkowanych na otrzymanie polimeru liniowego, powstawanie ewentualnych, pojawiających się losowo rozgałęzień (efekt tzw. przeniesienia aktywności łańcucha) może być traktowane jako proces o charakterze reakcji ubocznej. Budowę przestrzenną polimerów przedstawiono na schemacie 26.



#### 3.1. Polimery liniowe

Obecnie wiadomo, że większość polimerów jest zbudowana z łańcuchów liniowych, to znaczy z makrocząsteczek pozbawionych odgałęzień. Istnienie kątów pomiędzy kierunkami wiązań atomów wbudowanych w łańcuch (w polimerach winylowych na przykład są to wyłącznie atomy węgla połączone wiązaniami typu  $\sigma$  pod kątem  $109^\circ 28'$ ) sprawia jednak, że w rzeczywistości łańcuchy nie tworzą linii prostej lecz linię łamaną.

W latach 40-tych znaczenie praktyczne zaczęły zyskiwać polimery usieciowane (pojawienie się na rynku gum i innych elastomerów), zaś w latach 60-tych opanowano na skalę przemysłową produkcję sztucznych polimerów (polietylen wysokociśnieniowy), w których rozgałęzienia były otrzymywane celowo i w pewnym stopniu w sposób kontrolowany.

### 3.2. Polimery rozgałęzione

Polimery rozgałęzione są zazwyczaj produktem polimeryzacji monomerów z jednym wiązaniem podwójnym, mogą powstawać również w wyniku polikondensacji lub poliaddycji monomerów trój- bądź wielofunkcyjnych.

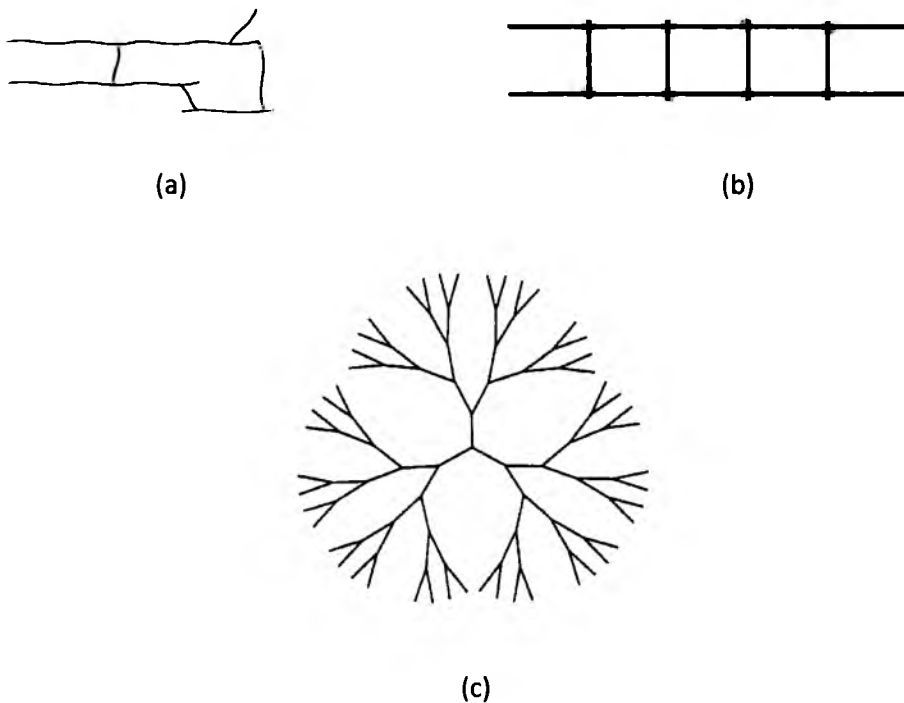
Polimery rozgałęzione mają budowę pośrednią pomiędzy polimerami usieciowanymi a liniowymi (rys. 1). Są zwykle trudniej rozpuszczalne niż polimery liniowe.

Łańcuchy główne w nich są w różny sposób rozgałęzione, z tego względu rozróżnia się (rys. 2):

- ✓ polimery bocznołańcuchowe, w których, krótkie, boczne łańcuchy są regularnie bądź nieregularnie rozmieszczone wzdłuż głównego łańcucha;
- ✓ polimery rozgałęzione wielokrotnie, w których występuje wiele wielokrotnych rozgałęzień, tak że nie da się już wyróżnić głównego łańcucha;
- ✓ polimery gwiazdziste - w których z jednego centralnego punktu wybiega kilka do kilkunastu "ramion" będących zwykłymi liniowymi łańcuchami;
- ✓ dendrymery są rozgałęzione wielokrotnie, ale w bardzo regularny sposób, tworząc struktury podobne do fraktali

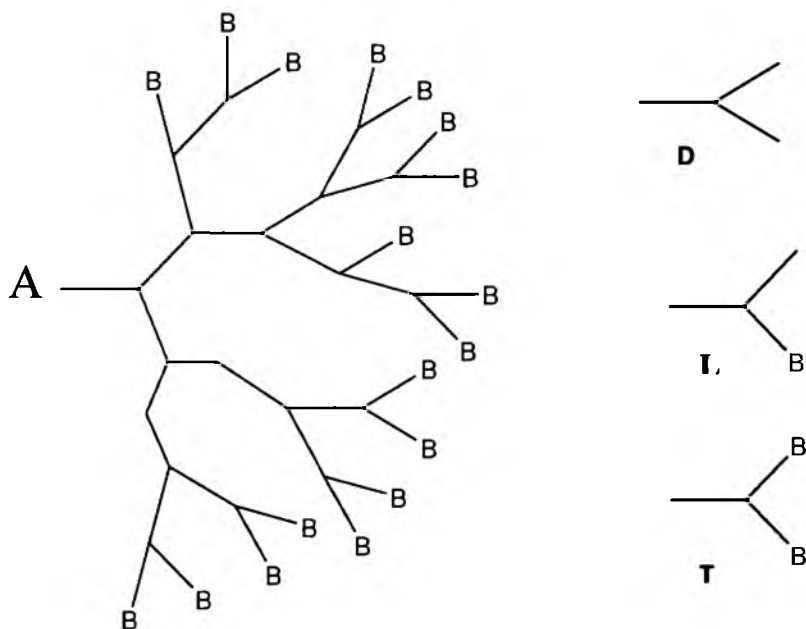


Rys.1. Schemat polimeru rozgałęzionego.



Rys.2 . Różne postacie struktur rozgałęzionych: usieciowanej (a), drabinkowej (b) [10] i dendrytycznej (c).

Polimery o strukturze rozgałęzionej zbudowane są na ogół z trzech typów jednostek: D - dendrytycznych, T - terminalnych i L - liniowych (rys.3).



Rys.3 . Układ jednostek budujących polimer rozgałęziony [11]; **A** oznacza cząsteczkę inicjatora, **B** grupę końcową polimeru.



Znając liczbę poszczególnych jednostek znajdujących się w polimerze można w łatwy sposób zidentyfikować jego strukturę. W tym celu oblicza się współczynnik stopnia rozgałęzienia (schemat 27) [10].

$$(DB) = D + T / D + T + L \quad (27)$$

gdzie: (DB) to stopień rozgałęzienia, D – liczba jednostek dendrytycznych, T – liczba jednostek terminalnych, L – liczba jednostek liniowych.

Charakterystykę struktur nieliniowych o architekturze silnie rozgałęzionej czy gwiazdziej oraz dendrytycznej przedstawili w swoich pracach Peleshanko i Tsukruka [12]. Elementem wiążącym wszystkie te typy struktur uznano obecność centrów aktywnych. Typ rozgałęzienia w polimerze determinuje obecność centra aktywnego w różnych płaszczyznach, jak łańcuchy boczne, pojedyncze grupy czy nanocząsteczki. Na kształt łańcuchów wpływ wywiera obrana droga syntezy lub chemiczna struktura rdzenia, łańcuchów bocznych czy grup końcowych.

### 3.3 Dendrymery

Zupełnie inny rodzaj struktury makrocząsteczek wykazują polimery dendrytyczne, do których zaliczamy polimery hiperrozgałęzione, dendryszczipione oraz dendrymery i dendrony.

Chemia cząsteczek dendrytycznych (dendrytów) jest nową gałęzią chemii, która rozpoczęła swój rozwój gwałtownie w ciągu paru ostatnich lat. Piękno tych kwiatopodobnych lub gwiazdzisto-podobnych struktur o regularnej budowie jest tak niezwykle, że może wyzwalać wiele fantazji u artystów. Jakkolwiek pomijając dużą atrakcyjność w świecie kultury poszukiwania tych struktur są także szeroko rozwinięte w zakresie chemii ze względu na potencjalne zastosowania, na przykład w przemyśle jako nowe katalizatory do otrzymywania materiałów w dziedzinie elektroniki cząsteczkowej i konwersji energii światła, w medycynie a także w wielu innych dziedzinach. Zostały opisane już w wielu artykułach przeglądowych [13-24], a liczba nowych prac i nowych typów dendrymerów wciąż rośnie.

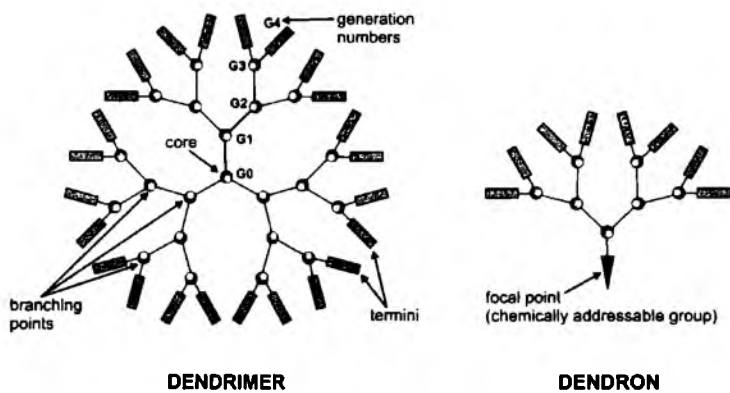
Dendrymery dzięki swojej wielkiej regularności tworzą fraktalopodobne struktury, które mają szereg unikalnych własności przydatnych w wielu zastosowaniach, np. jako ciekłe siatki dyfrakcyjne,

kontrolery stężenia leków w organizmie, składniki testów diagnostycznych w medycynie i wiele innych.

Dendrymery mają regularną budowę, zatem w przeciwieństwie do syntetycznych polimerów charakteryzują się znacznie mniejszą dyspersyjnością mas cząsteczkowych. Synteza dendrymerów jest procesem wielostopniowym i wymaga blokowania i odblokowywania grup funkcyjnych oraz oczyszczania kolejnych półproduktów w poszczególnych etapach syntezy. Wielostopniowa synteza dendrymerów została opisana po raz pierwszy przez Vögtle'a [25]. Kolejne prace zmierzały głównie w kierunku uzyskania jak największej ilości rozgałęzień, a także poszukiwań praktycznego wykorzystania dendrymerów. Opracowano szereg dogodnych i „przewidywalnych” metod otrzymywania dendrymerów. Bosman [26] w swojej pracy przeglądowej ukazuje jednak wiele ograniczeń przy ich zastosowaniu.

Dendrymery otrzymuje się w wyniku sekwencyjnej, naprzemiennej, ściśle kontrolowanej polimeryzacji. Najczęściej są otrzymywane w następujący sposób:

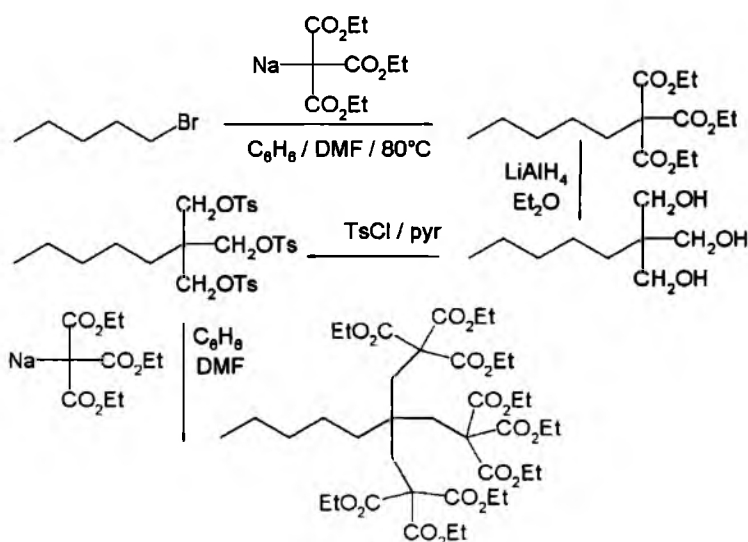
- w pierwszym etapie wyjściowy związek posiadający trzy lub więcej jednakowych grup funkcyjnych (określmy je tu grupami A) poddaje się reakcji z dużym nadmiarem związku posiadającego dwie lub więcej grup funkcyjnych (B) zdolnych do szybkiej i zachodzącej ze 100% wydajnością reakcji z grupami A. Powstaje w ten sposób pierwsza generacja dendrymeru.
- ze względu na użycie dużego nadmiaru związku z grupami B, bardzo dużo tych grup pozostaje nieprzereagowanych w produkcie. Jeśli teraz podda się taki związek reakcji ze związkiem zawierającym ponownie dwie lub więcej grup funkcyjnych A to uzyska się dendrymer drugiej generacji posiadający tym razem dużą liczbę nieprzereagowanych grup A, które z kolei można ponownie poddać reakcji ze związkiem z grupami B uzyskując trzecią generację, którą znowu można poddać reakcji ze związkiem A itd. Liczbę generacji dendrymeru określa się symbolem "G".



(28)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer>

Uzyskanie regularnego dendrymeru wymaga wyodrębniania i oczyszczania produktu na każdym etapie.



Rys. 4. System dendrymerowy Newkome'a z 1985 [27].

W przeciwieństwie do polimerów formowanych w spontanicznej polimeryzacji, dendrymery są mieszaniną oligomerów (a w zasadzie polimerów, których cząsteczki „wyrastają” z jednego punktu i rozgałęziają się jak konary drzewa (gr. dendros – drzewo)), które przygotowuje się w wieloetapowej syntezie.

Przełomowe w tej dziedzinie były prace zespołów F. Vögtle'a [28], Hawker'a i Frechet'a [29] oraz przede wszystkim D.A. Tomalii (Dow Chemicals Company) nad syntezą pierwszych wysokocząsteczkowych dendrymerów poli(amidoaminowych) typu PAMAM, PPI i innych [30,31]

Istnieją dwie podstawowe metody syntezy: dywergentna - rozbieżna (ang: divergent) i konwergentna - zbieżna (ang: convergent).

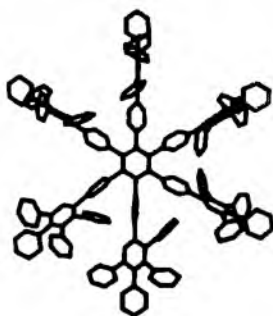
W rozbieżnej metodzie dendrymery są konstruowane poprzez przyłączanie różnych fragmentów do dendrytycznego kręgosłupa zwanego rdzeniem. W tym przypadku makrocząsteczka budowana jest warstwa po warstwie z centralnego punktu makrocząsteczki kierunku jej peryferii. Przypomina rozrastanie i rozgałęzianie się drzewa i polega na syntezowaniu od centralnej cząsteczki-jądra (na ogół dwu-, trój lub czterofunkcyjnej) w kierunku 'na zewnątrz'. Problemem pojawiającym się podczas syntezy jest zatłoczenie terminalnych grup funkcyjnych powodujące niereaktywność niektórych z nich oraz nagromadzenie cząsteczek o różnych defektach struktury i mniejszych, niż założona, masach. Zagadnienie to opracował od strony teoretycznej w 1982 roku Maciejewski [32], a później de Gennes [33]. Próba rozwiązania tego zagadnienia jest zaproponowana przez Frechet'a alternatywna procedura zwana syntezą zbieżną, która dotyczy inicjowania syntezy dendronów, to znaczy, że gałęzie dendrymerów budowane są najpierw, a dopiero później następuje połączenie ich z rdzeniem dendrymeru. Taki proces podobny jest do montowania poszczególnych części na jednej wspólnej dla wszystkich bazie. Synteza prowadzona jest od zewnętrznych części fragmentów dendronu, przez zbieżne przyłączanie kolejnych jednostek strukturalnych w kierunku punktu początkowego (ogniskowego) struktury. Do syntezy używa się głównie monomerów trójfunkcyjnych. Otrzymywanie tak regularnych struktur składa się z wielu etapów syntetycznych: przyłączania cząsteczek, aktywacji grup funkcyjnych, oczyszczania mieszanin poreakcyjnych, wydzielania reagentów.

Inne metody tworzenia skompleksowanych dendrytycznych cząsteczek zbudowanych z poszczególnych fragmentów opiera się na metodach organicznych, metalo-organicznych lub chemii koordynacyjnej, co prowadzi do uzyskiwania supramolekularnych struktur. Reakcje krzyżowego sprzężania katalizowane obok kompleksu palladu są szeroko stosowane w syntezie dendrymerów zawierających fragmenty p-fenylowe. Taki typ dendrymerów prezentuje pokaźne zainteresowanie pod kątem praktycznym ponieważ zapewnia niezmienność struktury i koniugacje pomiędzy fragmentami, które są

istotą skierowania energii i transferu elektronów do przygotowania materiału fotoreaktywnego [34,35].

Poszukiwania nowych katalitycznych systemów doprowadziło do projektu nowych ligandów zawierających bazowe dendrytyczne cząsteczki z różną elektronową i przestrzenną charakterystyką. Zgodnie z przewidywaniami użycie dendrytycznego ligandu w kombinacji z katalizą heterogeniczną i systemem dwufazowym powinno doprowadzić do rozwiązania problemu odnawiania katalizatora. Co więcej, szczepienie katalizatora na powierzchni dendrymeru może poprawiać regioselektywność poprzez skuteczniejsze utrwalanie konfiguracji spowodowanej sterycznymi przeszkodami tworzonymi przez dendrymer [23]. Natomiast dostępne wyniki eksperymentów jak dotąd dowodzą, że dendrytyczne kompleksy wykazują niższą aktywność niż ich jednojądrowe analogi. Powodem może być ich relacja z ich sterycznymi przeszkodami i innymi problemami spowodowanymi dużymi rozmiarami dendrymerów. Po za tym, aktywność katalizatorów może być zagubiona z powodu stabilności kompleksu w wyniku różnorodności grup funkcyjnych obecnych w dendrymerze.

Krystaliczna struktura dendrymeru polifenylenowego pierwszej generacji. Doniesienie Müllena i współpracowników (schemat 29) [36].



(29)

Cechą szczególną tych cząsteczek jest ściśle określona liczba i rodzaj grup funkcyjnych, znajdujących się na obrzeżu dendrymeru (charakter hydrofobowy, hydrofilowy, itp.). Taka poliwalentna struktura determinuje najważniejsze zastosowanie dendrymerów jako nośników związanych kowalencyjnie lub supramolekularnie wielu układów farmakoforowych. Właściwości biologiczne dendrymerów zależą przede wszystkim od rodzaju

grup peryferyjnych i rozmiarów konkretnego dendrymeru. Struktury wewnętrzne i rdzeń (o ile nie są zaprojektowane do specjalnych celów) odgrywają mniejszą rolę. Aby obniżyć cytotoksyczność dendrymerów podjęto udane próby częściowego pokrywania dodatnio naładowanych powierzchni dendrymerów PAMAM przez reszty glikolu polietylenowego (PEG) [37], umieszczania na peryferiach dendrymeru grup hydroksylowych, karboksylowych lub poddawania ich częściowej termicznej fragmentacji lub solwolizie [38,39]. Jak stwierdzono, najmniejszą cytotoksyczność osiąga się dla częściowo zabezpieczonych PEG dendrymerów PAMAM do 4 generacji [40].

Dendrymery mogą być także wykorzystywane w farmacji. Badania prowadzone są w dwóch kierunkach: jeden to zastosowanie dendrymerów do kontrolowanego uwalniania leków, np. transferu słabo rozpuszczalnych lub cytotoksycznych, używanych w leczeniu związków wprost do miejsca chorobowo zmienionego. Drugie, to tworzenie nowych leków o strukturze dendrytycznej. Ciekawym przykładem są badane w grupie Newkome'a na początku lat 90-tych ub. wieku dendrymery z niepolarnym alifatycznym wnętrzem i polarnymi grupami karboksylowymi na powierzchni, zwane też jednocząsteczkowymi micellami [41]. Umieszczenie na powierzchni dendrymeru w sposób statystyczny reszt glikoli polietylenowych (PEG) umożliwiło zastosowanie takich micelli do uwalniania methotrexatu, doxorubicyny [42] lub 5- fluorouracylu [43], leków przeciwnowotworowych o dużej toksyczności. Dendrymer typu PAMAM, zawierający zainkludowaną komptotecynę, inny stosowany w terapii nowotworowej związek, nie tylko pozwolił osiągnąć lepsze działanie na poziomie komórkowym (lepsza lokalizacja w komórkach nowotworowych, dłuższy czas retencji oraz podwyższona aktywność przeciwnowotworowa *in vitro*) [44]. Innym ciekawym zastosowaniem dendrymerów mogą być tak zwane szczepionki dendrymerowe. Jednym z prekursorów dendrymerów jako szczepionek był Tam i współpracownicy, twórca dendrymerów typu MAP (Multiple Antigenic Peptide, opublikowanych po raz pierwszy w 1988 roku [45]). Dendrony typu MAP służyły także z powodzeniem w rozmaitych testach diagnostycznych do wykrywania specyficznych przeciwciał [46].

### 3.4 Polimery gwiaździste

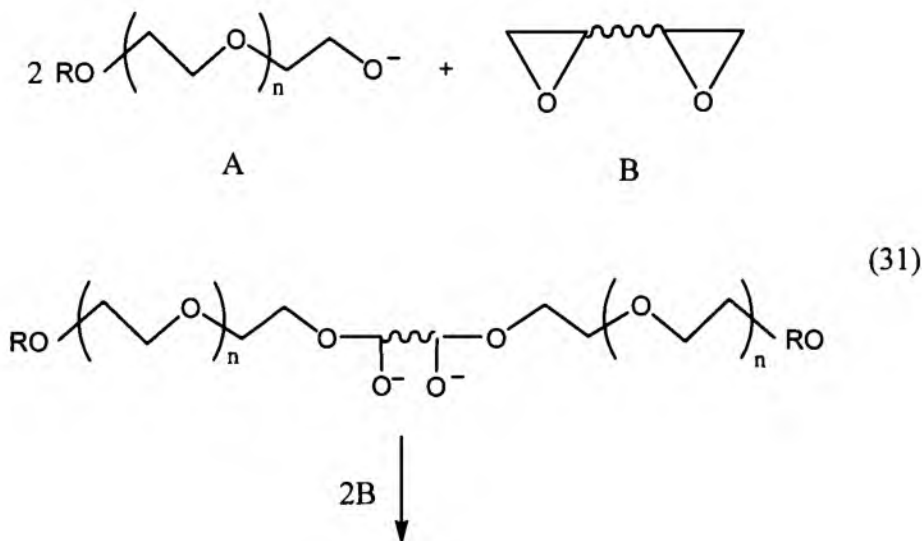
Polimery gwiazdziste (ang. star-shaped polymers) są polimerami należącymi do grupy silnie rozgałęzionych. Tworzą odrębną klasę polimerów rozgałęzionych. Charakteryzują się one tym iż ramiona polimeru wychodzą z centralnego miejsca zwanego rdzeniem. W tym celu zastosowano liniowy prekursor polimeryzacji zawierający w swojej budowie jedną grupę aktywną którego dalsze użycie prowadziło do otrzymania makrocząsteczek o konkretnie określonej liczbie odgałęzień (ramion). Po raz pierwszy metoda ta została opisana przez Penczka [47]. Opisana synteza prowadzona była trzyetapowo:

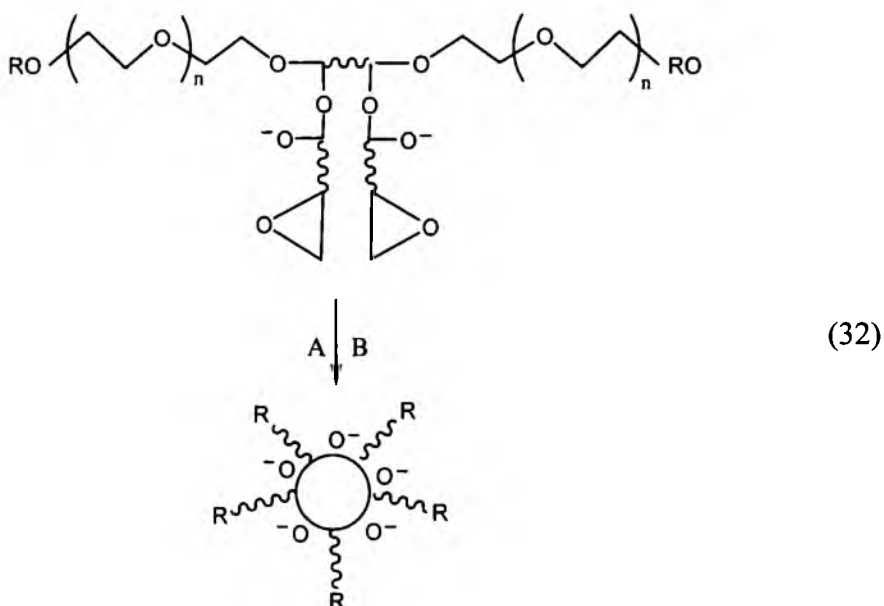
1. otrzymano liniowe makrocząsteczki poli(tlenku etylenu) wobec inicjatorów anionowych, takich jak: *tert*-BuOK, *tert*-BuOCs lub CH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)OK:



Uzyskany produkt (A) został nazwany prekursorem.

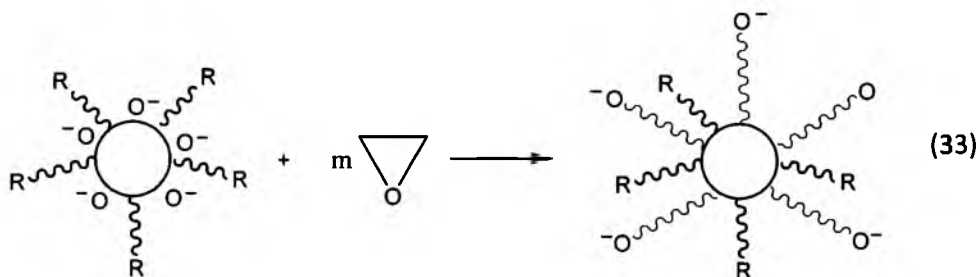
2. Do mieszaniny oligomerów (A) dodano związek diepoksydowy (B):





Powyższy schemat obrazuje powstanie polimeru gwiazdzistego zawierającego ramiona poli(tlenku etylenu). Jego budowa zależy od użytego diepksydu.

3. Następnie otrzymano kolejną generację ramion z końcowymi grupami alkoholowymi które nadawały się do przekształcenia w inne grupy np.: fosforanowe, sulfonowe lub karboksylowe:



Podobnie został otrzymany gwiazdzisty kopolimer z poli(tlenkiem etylenu) [48].

Polimery gwiazdziste, zawierające w makrocząsteczkach wiele ramion kowalencyjnie połączonych z centralnym rdzeniem są reprezentantem jednej z prostych form rozgałęzionych polimerów. Gwiazdziste polimery mogą być syntezowane na drodze różnych „żyjących” technik polimeryzacji takich jak stosując metodę „arm first” lub „corn-first” [49-57].



#### 4. SYNTEZA POLIETERÓW

Polietery to polimery, które posiadają główne łańcuchy zawierające wiązania eterowe (C-O-C). Większość polimerów to polimery o dużej tendencji do krystalizacji, o dużej odporności mechanicznej, nadające się na tworzywa konstrukcyjne, posiadające jednak stosunkowo niskie temperatury topnienia (w porównaniu z poliamidami i poliestrami). Do grupy polimerów zaliczają się także żywice epoksydowe, powszechnie wykorzystywane jako kleje, dające spoiny o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Polietery otrzymuje się na wiele sposobów. Najprostszą metodą syntezy polimerów jest polimeryzacja cyklicznych  $\alpha$ -tlenków, gdzie szybko ulega reakcji naprężony pierścień oksiranowy. Pierwsze informacje na ten temat pojawiły się już 1859 roku a rozwój zanotowano w latach 40 i 50 XX wieku [58].

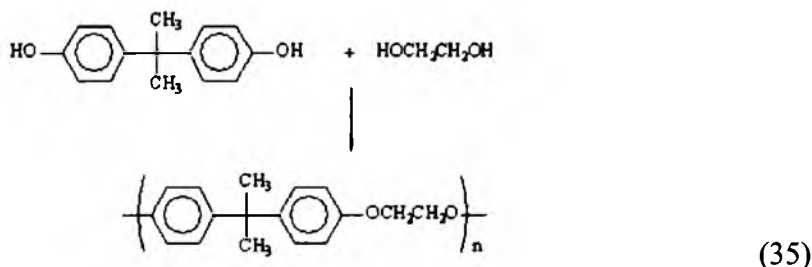
Najstarszą i wciąż wykorzystywaną metodą jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia cyklicznych oksanów, zwłaszcza trioksanu, które powstają w wyniku samorzutnej cyklizacji aldehydów (schemat 34):



*Synteza poli(tlenku etylenu) z trioksanu*

Z trioksanu, będącego produktem cyklizacji formaldehydu produkuje się poli formaldehyd (handlowa nazwa Delrin lub PEO), który jest znakomitym tworzywem konstrukcyjnym.

Drugą metodą syntezy polimerów jest reakcja kondensacji bifenoli, czyli alkoholi aromatycznych zawierających dwie grupy OH z samymi sobą lub z alkilowymi diolami (schemat 35):



*Synteza polimeru polifenol A – etylen*

Otrzymuje się w ten sposób poli(tlenek fenylenu (PTF) polimer o jednocześnie wysokiej odporności mechanicznej i termicznej, poli(tlenek propylenu), polimer o podobnych właściwościach jak poli(tlenek etylenu) oraz całą gamę bardziej rozbudowanych polieterów aromatycznych.

Trzecią metodą syntezy polieterów jest polimeryzacja z otwarciem pierścienia oksiranów, którą katalizują nawet śladowe ilości kwasu lub zasady (schemat 36):



*Synteza poli(tlenku etylenu) z epitenku*

Można w ten sposób otrzymywać liniowe poli(etry) takie jak poli(tlenek etylenu) ale reakcja ta ma szczególne znaczenie przy produkcji żywic epoksydowych.

Oksirany polimeryzują w obecności inicjatorów zarówno kationowych, anionowych, koordynacyjnych [11,59] jak i rodnikowych [60]. Polimery o niskiej masie cząsteczkowej i nieregularnej budowie uzyskuje się w trakcie polimeryzacji kationowej inicjowanej kwasami Lewisa [61-66], ich solami organicznymi [67-70] lub kwasami protonowymi [71-75]. Metoda ta jednak nie ma praktycznego zastosowania ze względu na problemy z rozdziałem uzyskanej mieszaniny. Prowadzi jednak do uzyskania polieteroalkoholi zawierających aromatycznie związany chlor [76] i pozwala na uzyskanie w jednostopniowej syntezie eterów koronowych.

Stosując natomiast inicjatory koordynacyjne udało się uzyskać polimery o bardzo wysokich masach cząsteczkowych. Inicjatory takie tworzą zwykle asocjaty nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej. Do układów takich zaliczyć można układy z organicznymi związkami cynku lub glinu jak również halogenków tych metali, alkoholu, wody lub związków innych metali [77-93]. Mechanizm polimeryzacji opisano w pracy Journal Polymer Science [87].

Inicjatory koordynacyjne umożliwiły prowadzenie polimeryzacji stereoselektywnej i stereoelektywnej. Polimery otrzymane wobec na przykład wobec układu  $\text{ZnEt}_2$ -(+)-borneol [94] lub  $\text{ZnEt}_2$ -(-)-3,3-dimetylo-1,2-butandiol [95] okazały się polimerami optycznie aktywnymi. W innej metodzie

uzyskiwano polimery racemiczne lub chiralne [96], gdzie do polimeryzacji użyto układu tetrafenyloporfiryryny- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Jednak polietera syntezowane wobec inicjatorów opartych na glinowych kompleksach związków porfiryrynowych [97-100] i wobec zasad Schiffa [101,102] charakteryzowały się relatywnie niską masą cząsteczkową.

Na skalę przemysłową zaczęto wykorzystywać polietera w chwili zastosowania ich jako komponentów polioliowych do syntezy poliuretanów.

Kolejnym dużym postępowaniem okazało się wykorzystanie w syntezie kompleksów dimetalicznych cyjanokobaltów (DMC) i układów zawierających cynk i kobalt bazujących na  $\text{Zn}_3(\text{Co}(\text{CN})_6)_2$  [103,104], a największą aktywność uzyskano w obecności dodatków chlorku cynku, dimetoksyetanu jako liganda i wody.

W roku 1990 do produkcji poliuretanów zużyto 2800 tys. ton polioli, w tym udział polieterów wynosił 90%, a poliestrów 10% [105].

#### 4.1. Polimeryzacja tlenku propylenu

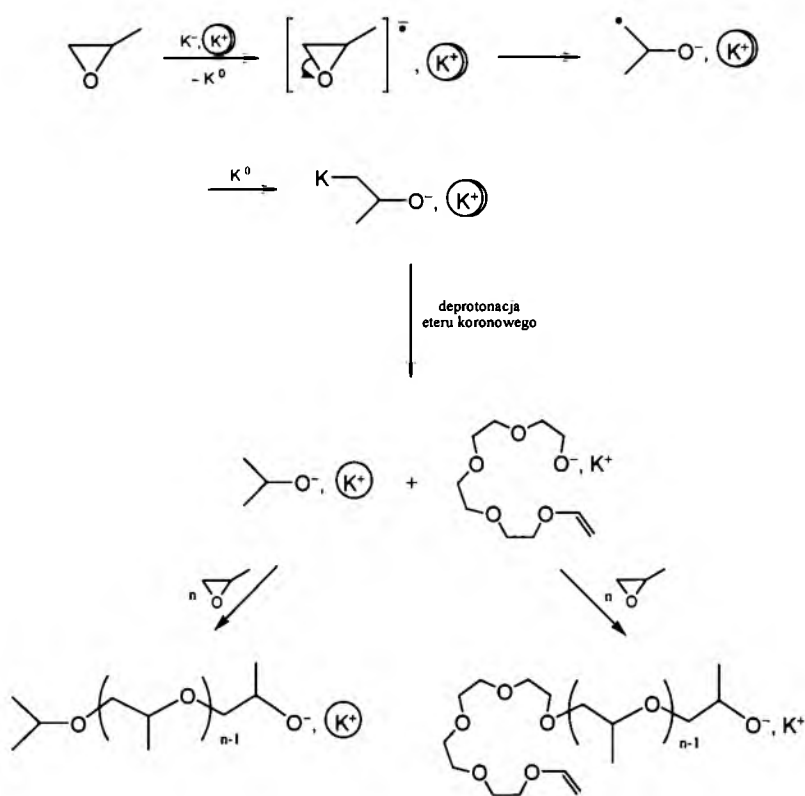
Poli(tlenek propylenu) jest jednym z najważniejszych substratów szeroko stosowanym w przemyśle poliuretanowym i przemyśle środków powierzchniowo czynnych. Jest polimerem o dużym zainteresowaniu z powodu dużej różnorodności zastosowań jakie ten materiał oferuje począwszy od zastosowania jako modyfikatory, emulsje, dodatki do paliwa poprzez biomedyczne aplikacje kleje i kończąc na półproduktach w przemyśle elastomerowych uretanów lub kopolimerów blokowych [106-112].

Tlenek etylenu był pierwszym oksiranem, do którego polimeryzacji użyto alkalidu potasu [113]. Otrzymane polimery charakteryzowały się niską dyspersyjnością 1,08 – 1,16.

W dalszych pracach podjęto badania mechanizmu inicjowania polimeryzacji monopodstawieniowych oksiranów. Stwierdzono, że pierścień najprostszego z tej serii, to jest tlenku propylenu, pod działaniem alkalidu  $\text{K}^+$ ,  $\text{K}^+(\text{18-korona-6})$  otwiera się w pozycji  $\beta$  z utworzeniem przejściowego potasoorganicznego alkoholenu potasu [114,115]. Przyjęto jednocześnie, że produkt ten jest protonowany przez tetrahydrofuran zastosowany jako rozpuszczalnik, co prowadzi do izopropanolanu potasu, stającego się

właściwym inicjatorem polimeryzacji. Produkt deprotonacji rozpuszczalnika nie został jednak określony, pomimo że powinien tworzyć się w równomolowej ilości w stosunku do izopropanolanu i uczestniczyć w badanym procesie. Oznaczać to mogło pominięcie połowy cząsteczek zdolnych do inicjowania.

Mechanizm tej reakcji badano następnie dla tlenku propylenu w obecności  $K^{\cdot}$ ,  $K^+(15\text{-korona-5})_2$  [116]. Okazało się, że źródłem protonów był faktycznie eter koronowy a nie rozpuszczalnik, podobnie jak to miało miejsce w polimeryzacji metakrylanu metylu [117]. Drugim inicjatorem polimeryzacji tlenku propylenu stawał się zatem produkt otwarcia pierścienia eteru koronowego, to jest eter winylowy tetraetylenowego glikolanu potasu (rys. 5).

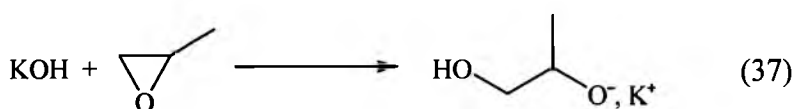


Rys. 5. Polimeryzacja tlenku propylenu inicjowana alkalidem  $K^{\cdot}$ ,  $K^+(15\text{-korona-5})_2$  [60].

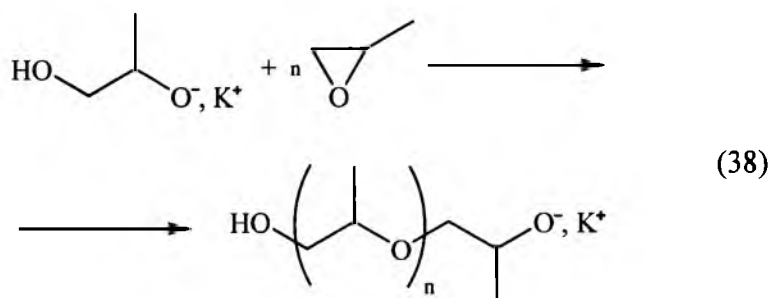
Analiza NMR potwierdziła obecność początkowych grup izopropoksy i winyloksy w poli(tlenku propylenu), a ponadto wykazała istnienie początkowych grup alliloksy i propenyloksy [118], co zgodne było ze znanym

już mechanizmem przeniesienia łańcucha na monomer [119]. Polimery otrzymane po metylowaniu mieszaniny reakcyjnej zakończone były grupami metoksy a ich masy cząsteczkowe pozostawały w zakresie od 2000 do 3500. Podobne wyniki uzyskano wobec  $K^-$ ,  $K^+(18\text{-korona-6})$ . Produktem deprotonacji eteru koronowego był w tym przypadku eter winylowy pentaetylenowego glikolanu potasu.

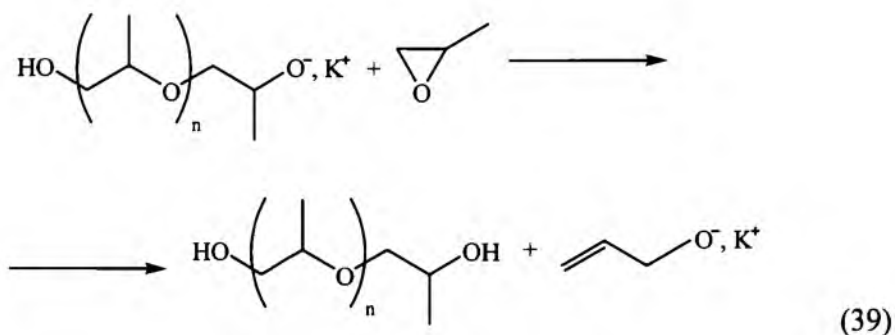
Inną metodą jest także polimeryzacja tlenku propylenu w obecności wodorotlenku potasu z otwarciem pierścienia oksiranowego [120]. Rozpoczyna się reakcją inicjowania (schemat 37), w wyniku której powstaje centrum aktywne znajdujące się na atomie tlenu.



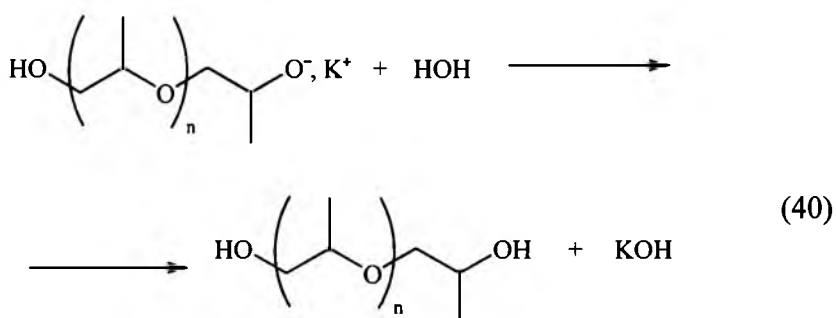
Kolejnym etapem jest wzrost łańcucha, prowadzący do utworzenia makrocząsteczek (schemat 38).



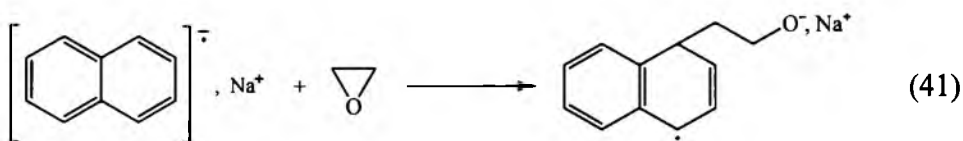
Reakcja zakończenia łańcucha nie występuje, jednak wzrost makrocząsteczki może zostać przerwany poprzez reakcję przeniesienia łańcucha na monomer (schemat 38). Ogranicza to masę cząsteczkową poli(tlenku propylenu) do niecałych dwóch tysięcy, ponadto powoduje powstawanie makrocząsteczek z wiązaniem podwójnym na początku łańcucha.



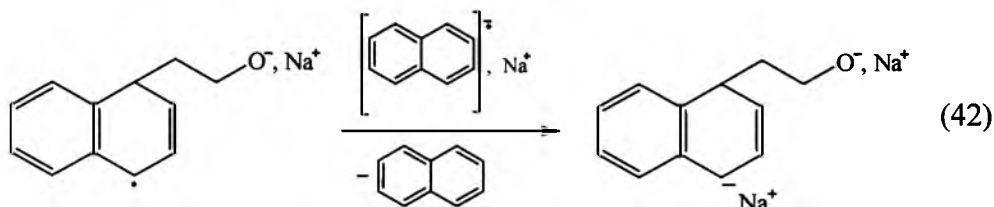
Grupy końcowe uzyskuje się przez dodanie odpowiedniego związku chemicznego zdolnego do reakcji z grupą alkoholową. Dodanie wody powoduje utworzenie się hydroksylowych grup końcowych (schemat 40).



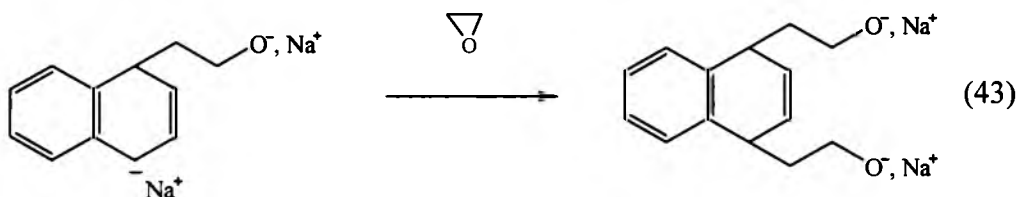
Inicjowanie polimeryzacji zachodzi w odmienny sposób, gdy jako inicjatora użyjemy naftalenidek sodu (schemat 40) [120]. Monomer przyłącza się do inicjatora z otwarciem pierścienia oksiranowego, dzięki czemu uzyskujemy centrum aktywne. Równocześnie z centrum aktywnym pojawia się niesparowany elektron (schemat 41).



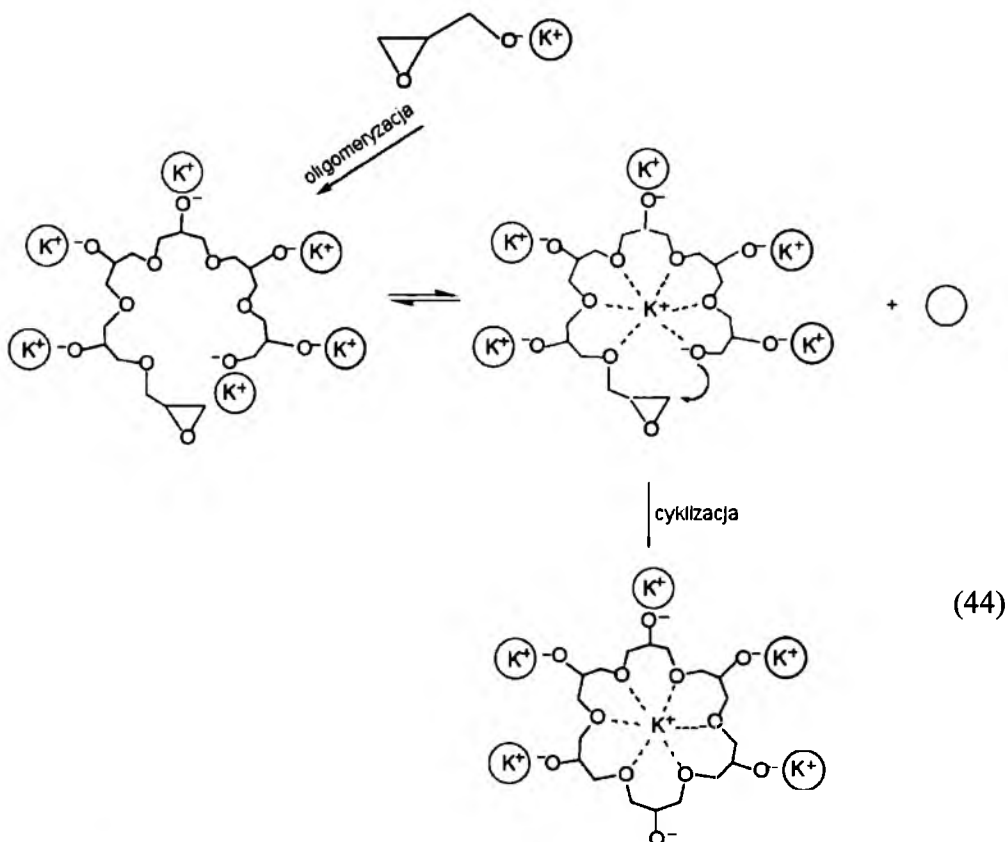
Powstały anionorodnik przekształca się w dianion w wyniku przeniesienia elektronu z drugiej cząsteczki naftalenidku sodu (schemat 42).



Reakcja inicjowania kończy się przyłączeniem drugiej cząsteczki monomeru (schemat 43) Uzyskany związek biorący udział w dalszej polimeryzacji ma dwa centra aktywne.

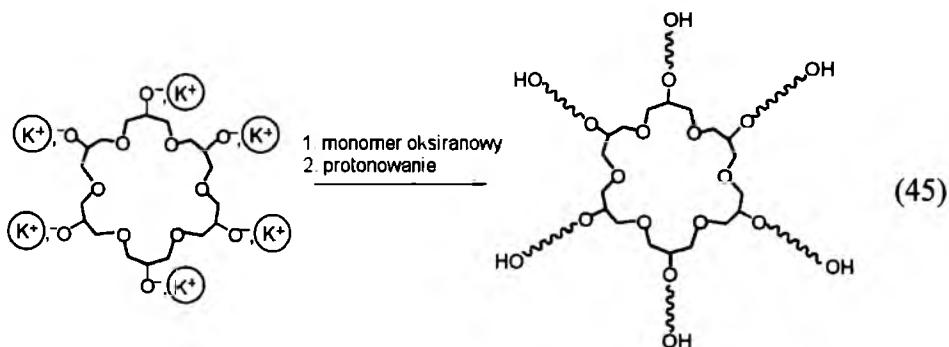


Istnieje również możliwość tak zwanej spontanicznej polimeryzacji [121]. Przykładem tego typu reakcji jest spontaniczna oligomeryzacja glicydolanu potasu prowadząca do otrzymania makroinicjatora. Warunkiem koniecznym jest dodanie do roztworu glicydolanu potasu ustalonej ilości eteru koronowego 18C6, który będzie kompleksował kationy potasu. Reakcja ta prowadzi do uzyskania cyklicznego oligo(glicydolanu potasu) (schemat 44). Stosunek molowy 1:1 glicydolanu potasu oraz eteru koronowego pozwala uzyskać pierścienie składające się z 6 cząsteczek monomeru jako dominujące.



gdzie:  $\bigcirc$  – 18C6,  $\textcircled{\text{K}^+}$  – kompleks potasu z 18C6

Makroinicjatory te stosowane są między innymi w polimeryzacji anionowej oksiranów, dzięki czemu otrzymuje się polietery o budowie gwiazdzistej (schemat 45) [3].





## 4.2. Polimeryzacja glicydolu

Glicydol jest łatwo dostępnym oksiranem, zawierającym w cząsteczce grupę hydroksylową (schemat 46):



Już w roku 1879 Hanriot otrzymał pierwsze polimery glicydolu [122]. Pierwsze dobrze opisane próby jego polimeryzacji pochodzą lat 80-tych XX wieku i dotyczą przede wszystkim polimeryzacji pochodnych glicydolu. Spassky i Vandenberg polimeryzowali eter trimetylosililowoglicydylowy, otrzymując po kwaśnej hydrolizie poliglicydol [123,124]. Polimeryzowano także enancjomery eteru trimetylosililowoglicydylowego [124]. Spassky i wsp. wykorzystali prostszy sposób ochrony grupy hydroksylowej i opisali polimeryzację anionową acetalu glicydolu, otrzymując po kwaśnej hydrolizie poliglicydol [125]. Jedyne znane próby polimeryzacji samego glicydolu zostały opisane przez Sandlera i Berga [126], a później przez Vandenberg [127]. Obie prace dotyczyły polimeryzacji anionowej. Vanderberg analizował strukturę otrzymanych polimerów i zaproponował mechanizm polimeryzacji. Na podstawie analizy widm  $^{13}\text{C}$  NMR stwierdził obecność głównie struktur 1,4-poli(3-hydroksyoksetanu) z wieloma rozgałęzieniami, a nie 1,3-poliglicydolu, którego obecności spodziewano się zakładając zupełną bierność obecnych w cząsteczce grup hydroksylowych w polimeryzacji z otwarciem pierścienia. Tłumaczył ten fakt prostym przegrupowaniem, polegającym na przeniesieniu protonu z grupy hydroksylowej glicydolu i utworzenie anionu glicydylowego. Analogiczne produkty otrzymał w wyniku polimeryzacji sililowanego glicydolu, gdzie mechanizm obejmujący przeniesienie grupy  $-\text{SiMe}_3$  z utworzeniem bardziej stabilnego rosnącego makroanionu. Stwierdzono również, że glicydol szybko a nawet gwałtownie polimeryzuje pod wpływem kwasów Lewisa i kwasów protonowych. Mechanizmy kationowej polimeryzacji są dobrze poznane [122]. Ogólny zarys takiej polimeryzacji prowadzącej do rozgałęzionych polimerów przedstawił Goethals [128]. Bardziej szczegółowo badano ten system w zespole Penczka [129]. Gdy w układzie nie ma związków zawierających grupy hydroksylowe, reakcja

propagacji zachodzi poprzez przyłączenie monomeru do rosnącego łańcucha niosącego kation oksoniowy. Reakcji towarzyszy cyklizacja. W obecności grup hydroksylowych mechanizm jest zasadniczo odmienny [130]. Polimeryzacja przebiega według dwóch mechanizmów wzrostu łańcucha: aktywnego końca łańcucha (ACE) i aktywowanego monomeru (AM) [9,131,132]. Rosnący łańcuch nie ma ładunku, natomiast jest zakończony grupą hydroksylową, do której przyłączają się aktywowane przez inicjator (protonowane) cząsteczki oksiranu. Oba te mechanizmy konkurują ze sobą a określenie ich udziału w propagacji łańcucha jest bardzo trudne. Zgodnie z mechanizmem aktywnego łańcucha w strukturze poliglicydolu mogą występować jedynie połączenia głowa-ogon i ogon-ogon, jeśli w pierścieniach oksiranowych glicydolu były zarówno wiązania  $\text{CH}_2\text{-O}$ , jak i  $\text{CH-O}$ . Jednak w przeprowadzonych reakcjach modelowych [133] zdecydowanie przeważało otwarcie typu  $\beta$ . Wykazano również, że struktura polimeru jest wyraźnie zależna od warunków polimeryzacji, a przede wszystkim od rodzaju inicjatora i temperatury reakcji. Dworak i wsp. [133], stosując te same metody co zespół Penczka, określili udział jednostek rozgałęzionych (obok udziałów jednostek z pierwszo- i drugorzędowymi grupami  $\text{-OH}$ ) w poliglicydolach powstających w obecności różnych inicjatorów w znamiennych warunkach stężenia i temperatury. Badania obydwu tych grup wykazały, że można otrzymać wtedy polimery o masach cząsteczkowych sięgających 10 000, dobrze rozpuszczalne w wodzie. Wykazano również, że na drodze kationowej polimeryzacji glicydolu można uzyskać nowe hydrofilowe polimery oparte na glicydolu, a na ich podstawie nowe materiały hydrofilowe [134].

Należy pamiętać jednak, że polimeryzacja glicydolu prowadziła nieuchronnie do polimerów silnie rozgałęzionych, o trudnej do kontrolowania strukturze. Można było podejmować próby maksymalizacji gęstości rozgałęzień, w wyniku czego można uzyskać „dendrytopodobne” oligomery [135].

Frey w swoich pracach nad silnie rozgałęzionymi poligricerolami [135-139] traktował glicydol jako typowy inimer (cząsteczkę pełniącą rolę zarówno inicjatora, jak i monomeru), który ulegając propagacji według mechanizmu łańcuchowego (z otwarciem pierścienia) może jednocześnie inicjować polimeryzację za pośrednictwem wolnej grupy hydroksylowej. Ten „inimerowy” charakter monomeru można wyeliminować na drodze jego

powolnego dozowania (techniki często stosowanej w celu uniknięcia niepożądanego cyklizacji). Szybka wymiana protonu między grupami hydroksylowymi powoduje, że wszystkie grupy OH obecne w rosnącej makrocząsteczce są potencjalnymi centrami aktywnymi, co prowadzi do statystycznego rozgałęzienia. Makrocząsteczka zawiera fragment inicjatora, który stanowi jej rdzeń, a jej masa cząsteczkowa jest uwarunkowana molowym stosunkiem monomer : inicjator. Wprowadzenie odpowiednio dobranych inicjatorów oraz komonomerów w anionowej polimeryzacji glicydolu umożliwiło otrzymanie szeregu wielofunkcyjnych silnie rozgałęzionych polieterów o różnym stopniu rozgałęzienia, z wieloma rodzajami grup funkcyjnych, wykazujących odmienne właściwości optyczne i polarne [138]. Dopiero jednak opanowanie metod syntezy liniowych polimerów tego monomeru z chronioną grupą hydroksylową [123], zwłaszcza syntez „żyjących” [139], otworzyło możliwość poszukiwania ewentualnych zastosowań.

Synteza polimerów liniowych glicydolu wymaga zablokowania jego grup hydroksylowych. Grupa blokująca musi być stabilna w warunkach polimeryzacji anionowej i łatwa do usunięcia bez uszkodzenia głównego łańcucha polimeru. Łatwą metodą ochrony grup hydroksylowych okazało się przeprowadzenie ich w acetale, jak na przykład w reakcji z eterem etylowo-winyłowym [140]. Otrzymany eter 2,3-epoksypropylo-(1-etoksy)etylowy jest stabilny w warunkach polimeryzacji anionowej, a grupy acetalowe dają się łatwo usunąć w środowisku kwaśnym.

Otrzymano na przykład „surfmery” [139] – amfifilowe makromonomery z łańcuchem poliglicydolu, w przypadku których emulgujące działanie umożliwiło otrzymanie mikrosfer o reaktywnej powierzchni i obiecujących właściwościach [141,142]. W dalszych badaniach skupiono się na wpływie modyfikowanych kopolimerów glicydolu na przebieg krystalizacji nieorganicznych soli [143], syntezowano „unimolekularne micelle” na drodze hydrofobowej modyfikacji hiperrozgałęzionych polimerów glicydolu [144], aż podjęto wreszcie próby syntezy kopolimerów glicydolu z tlenkiem etylenu o dużej masie cząsteczkowej ( $>10^5$ ) i wykorzystania reaktywnych grup poliglicydolu do modyfikacji właściwości polimerów [145]. Okazało się, że reaktywne grupy hydroksylowe polimerów poliglicydolu można łatwo poddać

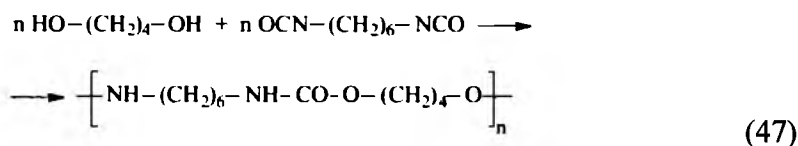
modyfikacji, wprowadzając do makrocząsteczek określoną zawartość grup hydroksylowych, regulując w ten sposób równowagę oddziaływań hydrofobowych i hydrofilowych [134].

Jako, że w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wielu ośrodków badawczych polimerami o specyficznej budowie przestrzennej, wśród których dużą grupę stanowią dendrymery i polimery silnie rozgałęzione [146], poliglicydol jako poliester [147] także znalazł się w gronie zainteresowań. W stosunku do polimerów liniowych o podobnych masach cząsteczkowych charakteryzują się one znacznie mniejszą lepkością (co wynika z ich zwartej struktury globularnej), Dzięki czemu wykazują interesujące właściwości reologiczne. Obecność różnorodnych grup funkcyjnych (zwłaszcza grup OH) stwarza wiele możliwości dalszego ich przetwarzania, modyfikacji i funkcjonalizacji.

Royappa i wsp. [149] otrzymali szereg amfifilowych kopolimerów o różnym stopniu polarności w wyniku kopolimeryzacji glicydolu z monomerami epoksydowymi (epichlorohydryną, eterem izopropylowoglicydylowym, 1,2-epoksybutanem, tlenkiem propylenu, eterem fenyłowoglicydylowym) w obecności  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Uzyskano polimery gwiaździste, w których rdzeń stanowił poliglicydol, a ramiona - bloki komonomeru.

## 5. POLIURETANY – POLIMERY W PRZEMYSŁE TWORZYW SZTUCZNYCH

W 1849 r. Wurtz opracował syntezę izocyjanianu w reakcji siarczanu dietylowego z izocyjanianem potasu (uważanym wówczas za związek nieorganiczny). Około 100 lat później Bayer zastosował diizocyjanian w procesie wytwarzania poliuretanów (PUR) (w postaci włókien Perlon U i Igamid U) [149] w nowej wtedy reakcji stopniowej poliaddycji diizocyjanianów i polioli (schemat 47):



W ciągu kolejnych sześćdziesięciu lat nastąpił dynamiczny rozwój technologii wytwarzania tego rodzaju polimerów. W ostatnim dwudziestoleciu ukazało się na ten temat wiele monografii i artykułów przeglądowych [150-156].

Druga połowa XX wieku obfitowała w znaczny rozwój światowej produkcji tworzyw poliuretanowych i ich zastosowania. Podstawowymi surowcami do otrzymywania tworzyw poliuretanowych są:

- związki z grupami izocjanianowymi, np. toluilodiizocyjanian (TDI) i metylenodiizocyjanian (MDI)
- makrocząsteczki z grupami hydroksylowymi, w tym głównie polieter, i poliestry.

Najnowsze badania zwłaszcza dotyczące liniowych PUR, opisał Król w swoich ostatnich publikacjach [157-159].

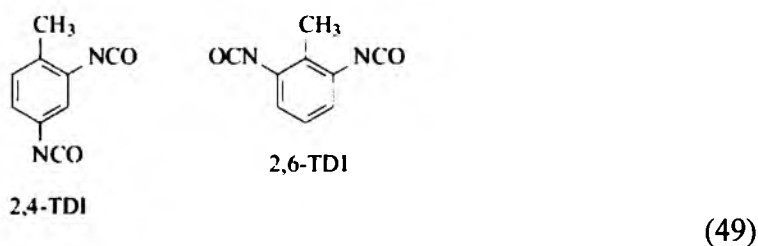
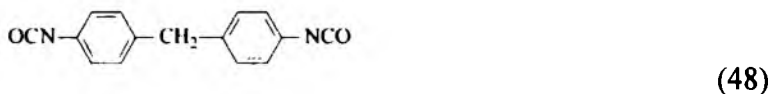
### 5.1. Surowce do otrzymywania poliuretanów

Omawianie rozwoju technologii poliuretanów należy zacząć od metod uzyskiwania surowców do otrzymywania tych polimerów, tzn. di- i triizocyjanianów oraz polioli (poliestrodioli i polieterodioli). Małocząsteczkowe diole (np. butano-1,4-diol) i diaminy (np. dietanoloamina) stosowane jako „przedłużacze” powstających na pierwszym etapie syntezy PUR prepolimerów izocyjanianowych, znano już od dawna, nowością było zaś użycie średnicząsteczkowych dianoli, wytwarzanych w procesie oksyetylenowania

bisfenolu A. Produkowano je w latach 90. w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu, a uzyskiwano z nich elastomerowe powłoki poliuretanowe [160-162]. Udało się także uzyskać ciekłokrystaliczne elastomery poliuretanowe [163].

Najwięcej uwagi poświęcono syntezie diizocyjanianów aromatycznych (diizocyjanianu toluilenu (TDI) i diizocyjanianu difenylometanu (MDI)), cykloalifatycznych (diizocyjanianu heksametylenu (HMDI) i diizocyjanianu izoforonu (IPDI)) oraz surowców poliolowych - klasycznych nasyconych poliestrodioli syntetyzowanych z kwasów dikarboksylowych i dioli, a także polieterodioli uzyskiwanych w wyniku przyłączania oksiranów do związków hydroksylowych (np. Rokopoli produkowanych w PCC Rokita w Brzegu Dolnym). Do znanych surowców poliolowych zalicza się także glikol poli(oksytetrametylenowy) (PTMG) — produkt kationowej polimeryzacji tetrahydrofuranu (THF) oraz  $\epsilon$ -kaprolaktonodiol oraz diole oligowęglanowe [164-166].

Istotnym czynnikiem w rozwoju technologii otrzymywania poliuretanów było niewątpliwie wprowadzenie do ich syntezy (w latach 60. XX w.) MDI (schemat 48) znacznie bardziej reaktywnego niż TDI (schemat 49).



Pozwoliło to na produkcję nowych gatunków pianek sztywnych i elastomerów oraz na zdecydowane zwiększenie ogólnej podaży wyrobów poliuretanowych. Produkcja MDI stanowi obecnie ponad 60 % produkcji wszystkich diizocyjanianów.

W kolejnych latach poszukiwanie zastosowania odpornych na żółknięcie i degradację fotochemiczną powłok poliuretanowych zaowocowało

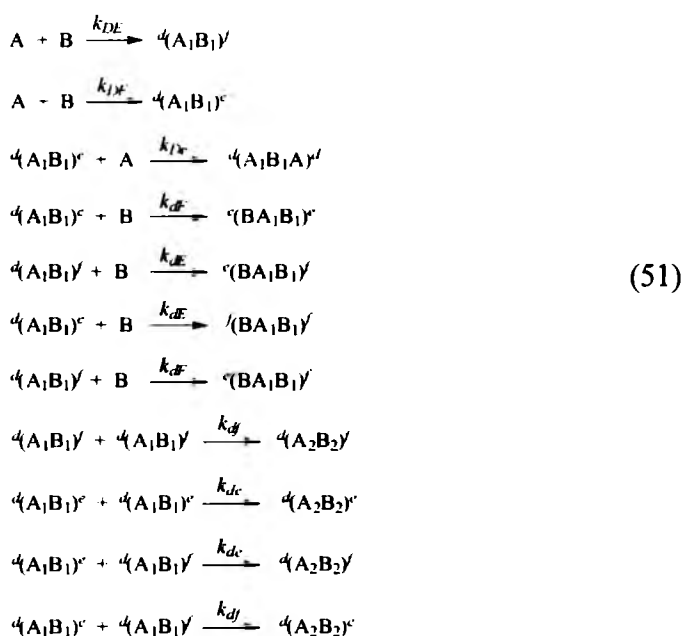
pojawieniem się na rynku diizocyjanianów cykloalifatycznych, mianowicie IPDI (schemat 50),



oraz uwodornionej postaci MDI czyli di izocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometanu (H<sub>12</sub>MDI).

## 5.2. Model kinetyczny procesu poliaddycji diizocyjanianów z poliolami

Pozornie prosta reakcja diizocyjanianu z diolem, przedstawiona na schemacie 46 i stanowiąca podstawę wzrostu makrocząsteczki w nierównowagowej poliaddycji, zastosowana do seryjnego wytwarzania wyrobów PUR stwarzała szereg problemów natury zarówno chemicznej, jak i technicznej. Trudności wynikały głównie z powodu zróżnicowanej reaktywności grup izocyjanianowych nie tylko w niektórych diizocyjanianach (np. 2,4-TDI lub IPDI), ale także w oligomerach uretanowych powstających i reagujących na kolejnych etapach poliaddycji przebiegającej zgodnie ze schematem kinetycznym przedstawionym układem równań na schemacie 51 [167]:



A - oznacza tu poliolową jednostkę strukturalną, B - jednostkę uretanową pochodzącą od diizocyjanianu, A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> — oligourethan zakończony z obu stron

grupami izocyjanianowymi, np.  $A_1B_2$  (ogólnie  $A_nB_{n+1}$ ) lub hydroksylowymi, np.  $A_2B_1$  (ogólnie  $A_{n+1}B_n$ ) bądź też oligomery zakończone z jednej strony łańcucha grupą -NCO, a z drugiej — grupą -OH, np.  $A_2B_2$  (ogólnie  $A_nB_n$ ). Zgodnie z odnoszącym się do procesów polimeryzacji stopniowej postulatem Flory'ego, szybkość kolejnych etapów poliaddycji zależy wyłącznie od rodzaju reagujących grup funkcyjnych. Grupy -NCO w 2,4-TDI oznaczono literami E (w położeniu 4) i F (w położeniu 2), a ich analogi w oligourethanach, odpowiednio, e i f. Grupy -OH w monomerze diolowym, np. w 1,4-butanodiolu oznaczono literą D, a w oligourethanach — d. Taka notyfikacja pozwala na dokładny opis budowy chemicznej poszczególnych reagentów.



## **6. RADIACYJNA MODYFIKACJA POLIMERÓW DO ZASTOSOWAŃ W MEDYCYNIE**

Wykorzystując promieniowanie jonizujące, a w szczególności elektrony, można w pożądaný sposób modyfikować właściwości wielu polimerów. Dzięki swoim unikalnym właściwościom metody radiacyjne są coraz szerzej wykorzystywane na skalę przemysłową. Punktem wyjścia do poznania chemii radiacyjnej polimerów jest zrozumienie niehomogeniczności i odkładania się energii promieniowania w materiale. Należy również podkreślić, że w odróżnieniu od zjawisk fotochemicznych promieniowanie jonizujące oddziałuje zawsze ze wszystkimi składnikami materiału proporcjonalnie do ich udziału elektronowego. W większości przypadków wtórnymi efektami napromieniania są zarówno procesy sieciowania jak i degradacji, które umiejętnie wykorzystane nadają poddanemu obróbce radiacyjnej polimerowi nowe właściwości.

Za pomocą promieniowania jonizującego możemy w pożądaný sposób zmieniać właściwości całego szeregu polimerów i ich mieszanek a także gotowych wyrobów, np. sprzętu medycznego jednorazowego użytku, sterylizowanego radiacyjnie. Takie radiacyjne nadanie nowej cechy wyrobom z polimerów zwiększa znacznie ich wartość handlową [168-172].

Ogólnie można przyjąć, że w większości polimerów poddawanych działaniu promieniowania jonizującego procesy sieciowania konkurują z degradacją tworzywa. Dobierając odpowiednio wielkości dawki promieniowania możliwe jest w praktyczny sposób wykorzystać oba te zjawiska.

Interesującą dziedziną przemysłowych zastosowań promieniowania jonizującego, szeroko rozwijaną na świecie, jest radiacyjna modyfikacja wyrobów gumowych.

Pomijając przemysłowe wykorzystanie techniki okazuje się, że także w medycynie technika ta znalazła swoje miejsce. Obserwowany w ostatnich latach postęp w technikach radioterapii onkologicznej, zmierzający do umożliwienia podawania maksymalnie dużych dawek promieniowania jonizującego w obszarze zmiany nowotworowej przy jednoczesnym ograniczeniu uszkodzenia zdrowych tkanek, wymusza potrzebę

trójwymiarowej weryfikacji rozkładów dawek obliczonych przez systemy planowania leczenia.

Klasyczne dozymetry promieniowania jonizującego (komory jonizacyjne, detektory termoluminescencyjne i półprzewodnikowe) pozwalają na punktowe pomiary dawki pochłoniętej, na podstawie których można wnioskować o jej przestrzennym rozkładzie, nie są jednak przeznaczone do rutynowej dozymetrii trójwymiarowej.

W medycynie wykorzystuje się zjawisko rezonansu magnetycznego w ramach jednej z technik tomograficznych, którą nazywa się obrazowaniem rezonansu magnetycznego MRI (ang. *Magnetic Resonance Imaging*). Obiecującą alternatywą wydaje się dozymetria żelowa wykorzystująca technikę rezonansu magnetycznego do odczytu informacji o przestrzennym rozkładzie dawki. Potencjalne zalety systemu żelowej dozymetrii MRI zauważono już kilka lat temu. Najstarsze dozymetry to żele Fricke'a [4]. Wadę tej prostej dozymetrii stanowi dyfuzja jonów żelazowych i żelazawych. Innym rozwiązaniem jest wykorzystanie tkankopodobnego materiału opartego na żelatynie zawierającej rozproszone monomery akrylowe (metoda Maryńskiego) [5,6]. Dozymetry takie charakteryzują się dużą czułością na promieniowanie jonizujące. Do ich głównych wad należy brak liniowości odpowiedzi na promieniowanie przy stosowaniu dużych dawek oraz wysoka toksyczność monomerów używanych do przygotowania żeli. Wiadomo było że polimery glicydołu dobrze rozpuszczają się w wodzie, a obecność grup hydroksylowych w jego merach powinna sprzyjać podatności na sieciowanie pod wpływem promieniowania radiacyjnego [173,174].

### **III. TEZA PRACY**

Użycie oligo(glicydolanu potasu) jako makroinicjatora umożliwi syntezę nowych gwiazdzistych polieterów o potencjalnym zastosowaniu w syntezie poliuretanów lub medycynie.

### **IV. CEL PRACY**

Celem badań była synteza nowych gwiazdzistych polimerów i kopolimerów tlenku propylenu i glicydołu, analiza ich właściwości oraz próby zastosowania w onkologii do trójwymiarowej dozymetrii jak również w przemyśle do syntezy poliuretanów o nowych właściwościach.

## **V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**

## 7. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

### 7.1. Reagenty

Wodorek potasu w postaci zawiesiny w oleju mineralnym (Sigma-Aldrich) oczyszczano przez trzykrotne przemycie n-heksanem a następnie tetrahydrofuranem. Osuszony pod próżnią przechowywany był w atmosferze argonu. Pomiar ilości wydzielonego wodoru w reakcji tak otrzymanego wodoru potasu z wodą w kontrolowanych warunkach wykazał, że jego czystość wynosiła 99%.

Glicydol o czystości 99,5% (Sigma-Aldrich) suszono na sitach molekularnych A3, a następnie destylowano na wyparce rotacyjnej w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 7 mm Hg.

Eter 18-korona-6 o czystości 99% (Sigma-Aldrich) osuszano dwiema metodami:

1. Ogrzewano w temperaturze 50°C pod ciśnieniem 7 mm Hg przez 120 min;
2. Po ogrzaniu do temperatury 50°C przelano do trójszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Następnie wprowadzono nadmiarowo acetonitryl, tak aby wytrącił się kompleks. Całość chłodzono do temperatury -20°C w celu poprawienia wydajności tworzenia się kompleksu i odsączono nadmiar acetonitrylu przy użyciu sączków ilościowych. Z pozostałego kompleksu usunięto acetonitryl razem z resztkami wilgoci pod ciśnieniem 5 mm Hg w temperaturze 50°C. Na koniec do kolby wprowadzono osuszony gaz inertny.

Tlenek propylenu o czystości 99% (Sigma-Aldrich) suszono na sitach molekularnych A3 i destylowano w atmosferze argonu.

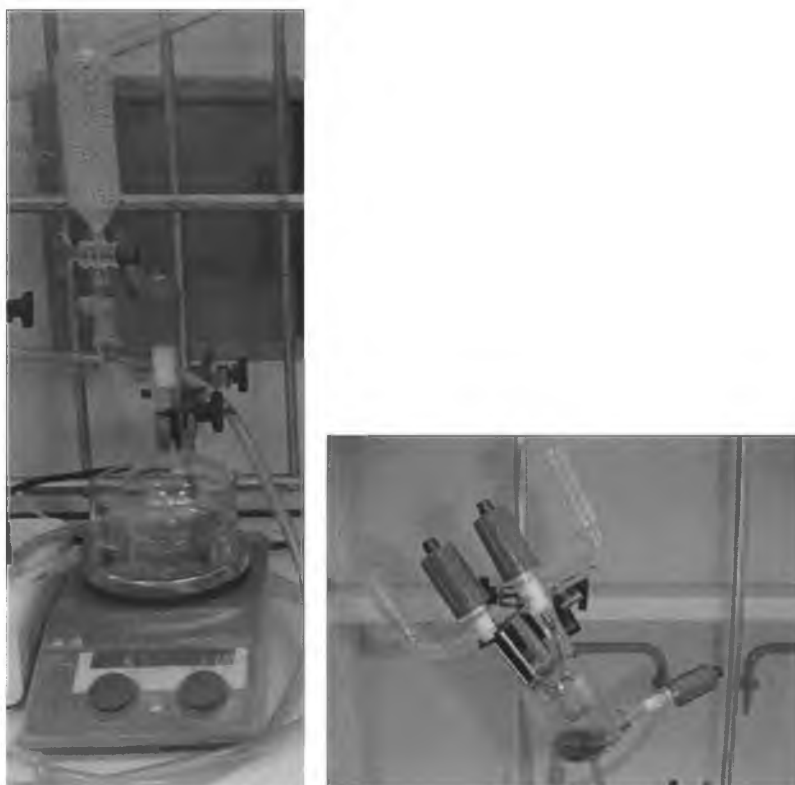
Inne komonomerytakie jak: 3-butenylooksiran 97% (Sigma-Aldrich), 1,2,7,8-diepoksyoktan 97% (Sigma-Aldrich), metakrylan glicydylu 97% (Sigma-Aldrich), eter allilowo glicydylowy 99% (Sigma-Aldrich), jak również substraty do uzyskania oczekiwanych grup końcowych jak: jodek metylu 99,5% (Sigma-Aldrich), wymiennicz jonowy (Sigma-Aldrich), epibromohydryna 98% (Sigma-Aldrich), chlorek 4-winylobenzylowy 90% (Sigma-Aldrich) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

Bez dodatkowego osuszania stosowano także tetrahydrofuran o czystości 99,9 % (Sigma-Aldrich) bezwodny i wolny od inhibitorów, jodek metylu 99,5% (Sigma-Aldrich) oraz pozostałe odczynniki, takie jak np. rozpuszczalniki organiczne, o czystości cz. lub cz.d.a. które pochodziły z POCH Gliwice.

## 7. 2. Synteza makroinicjatora i polimeryzacja

### 7.2.1. Makroinicjator

Cykliczny oligo(glicydolan potasu) głównie z sześcioma alkoholowymi centrami aktywnymi, stosowany jako makroinicjator, otrzymano w reakcji wodorku potasu z glicydołem w obecności eteru 18-korona-6, przy proporcjach molowych reagentów 1:1:1 lub 1:1:3, w tetrahydrofuranie jako rozpuszczalniku, tak jak to opisano w pracy [3]. Syntezę makroinicjatora a następnie polimeryzację wybranych monomerów prowadzono w tym samym reaktorze, w temperaturze 20°C, dobierając odpowiednie ilości reagentów do naważki wodorku potasu.



Rys. 6. Reaktory do prowadzenia polimeryzacji.

### 7.2.2. Polimeryzacje

Wszystkie polimeryzacje wykonane w ramach pracy biegły w obecności cyklicznego oligo(glicydolanu potasu) jako makroinicjatora.

#### 7.2.2.1. Poli(tlenek propylenu)

Polimeryzacja BS6PPO<sub>7</sub> (poli(tlenek propylenu) sześcioramienny)

Do osuszonego a następnie wypełnionego argonem reaktora o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne i krany teflonowe, pozwalające na dozowanie reagentów oraz pobieranie próbek w atmosferze argonu, wprowadzano kolejno: 2,75mmol (0,13 g) wodorku potasu, 20 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, 2,75mmol (0,858 g) eteru 18-korona-6 i 2,75 mmol (0,21 cm<sup>3</sup>) glicydolu. Po 40 min mieszania, to znaczy po utworzeniu się cyklicznego makroinicjatora, do reaktora dodawano 243 mmol (17 cm<sup>3</sup>) tlenu propylenu i kontynuowano mieszanie. Przebieg polimeryzacji kontrolowano metodą IR, obserwując sygnały pochodzące od pierścienia oksiranowego przy 913 cm<sup>-1</sup>. Po wyczerpaniu monomeru do mieszaniny reakcyjnej dodawano jodek metylu (0,3 cm<sup>3</sup>). Całość odwirowywano celem dokładnego usunięcia powstałego kompleksu jodku potasu z eterem koronowym (schemat 52), a następnie oddestylowywano rozpuszczalnik.



W innych eksperymentach alkoholowe centra aktywne przeprowadzano w końcowe grupy hydroksylowe przy użyciu wymiennicza jonowego, następnie całość filtrowano, oddestylowywano rozpuszczalnik, a pozostałość suszono pod próżnią przez 30 min. W syntezie kopolimerów używano także do uzyskania innych grup końcowych związków takich jak epibromohydryna lub chlorek 4-winylobenzylowy.

#### 7.2.2.2. Poli(glicydol)

Polimeryzacja BS6P G<sub>1</sub> (poli(glicydol) sześcioramienny)

Do osuszonego a następnie wypełnionego argonem reaktora o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne i krany teflonowe pozwalające na dozowanie reagentów oraz pobieranie próbek w

atmosferze argonu, wprowadzano kolejno: 4,23 mmol ( 0,20 g) wodoru potasu, 15 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, 4,23 mmol (1,32 g) eteru 18-korona-6 i 4,23 mmol (0,33 cm<sup>3</sup>) glicydolu. Po 40 min mieszania, to znaczy po utworzeniu się cyklicznego makroinicjatora, do reaktora dodawano 35 mmol (2,65 cm<sup>3</sup>) glicydolu i kontynuowano mieszanie. Przebieg polimeryzacji kontrolowano metodą IR obserwując sygnały pochodzące od pierścienia oksiranowego przy 913 cm<sup>-1</sup>. Po wyczerpaniu monomeru do mieszaniny reakcyjnej dodawano metanolu w celu rozpuszczenia wytrąconego polimeru i uzyskania końcowych grup wodorotlenowych.

#### 7.2.2.3. Kopolimeryzacje

##### Kopolimeryzacja BS6P PO G D<sub>9</sub>

Do osuszonego a następnie wypełnionego argonem reaktora o pojemności 50 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne i krany teflonowe pozwalające na dozowanie reagentów oraz pobieranie próbek w atmosferze argonu, wprowadzano kolejno: 9 mmol (0,41 g) wodoru potasu, 20 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, 9 mmol (2,71 g) eteru 18-korona-6 i 9 mmol (0,7 cm<sup>3</sup>) glicydolu. Po 40 min mieszania, to znaczy po utworzeniu się cyklicznego makroinicjatora, do reaktora dodawano 154 mmol (10,76 cm<sup>3</sup>) tlenku propylenu. Po 24 godzinach dodawano 0,16 mmol (1,1 cm<sup>3</sup>) 1,2,7,8-diepoksyoktanu i kontynuowano mieszanie przez kolejne 144 godziny. Po tym czasie wkraplano 133,6 mmol (10,2 cm<sup>3</sup>) glicydolu, a po kolejnych 24 godzinach dodawano metanolu. Na każdym etapie metodą IR obserwowano sygnały pochodzące od pierścienia oksiranowego przy 913 cm<sup>-1</sup>.

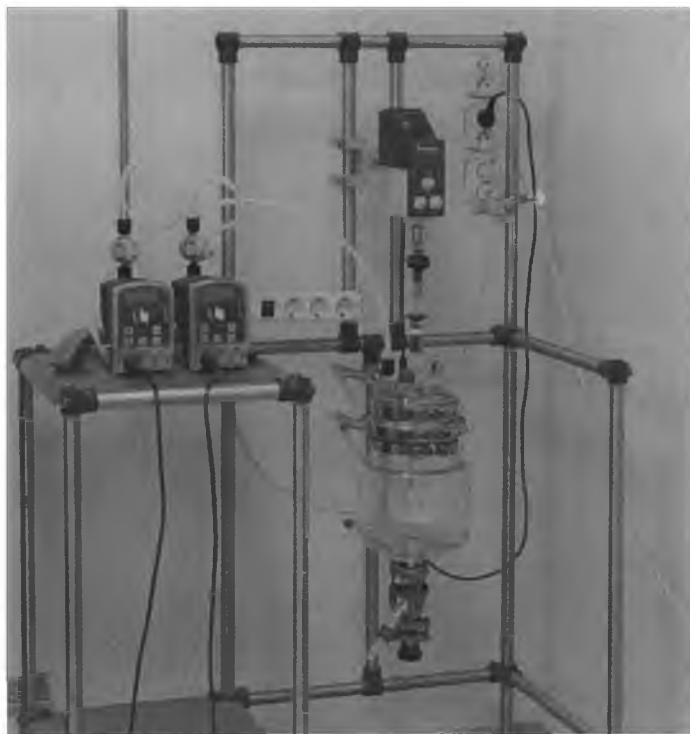
#### 7.2.2.4. Polimeryzacje w powiększonej skali

##### Polimeryzacja BSW6PPO<sub>4</sub>

Do osuszonego a następnie wypełnionego argonem reaktora o pojemności 2500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne i krany szklane pozwalające na dozowanie reagentów oraz pobieranie próbek w atmosferze argonu, wprowadzano kolejno: 19 mmol ( 8 g) wodoru potasu, 200 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu, 19 mmol (52,8 g) eteru 18-korona-6 i 19 mmol (13,24 cm<sup>3</sup>) glicydolu. Po 40 min mieszania, to znaczy po utworzeniu się



cyklicznego makroinicjatora, do reaktora dodawano mmol ( $735\text{ cm}^3$ ) tlenku propylenu i kontynuowano mieszanie. Polimeryzacja biegła w termostatowanym reaktorze w podwyższonej temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Przebieg polimeryzacji kontrolowano metodą IR obserwując sygnały pochodzące od pierścienia oksiranowego przy  $913\text{ cm}^{-1}$ . Po wyczerpaniu monomeru do mieszaniny reakcyjnej dodawano wymiennicz jonowy (30 g).



Rys. 7. Aparatura do syntez w powiększonej skali.

#### 7.2.2.5. 4-ramienny poli(tlenek propylenu)

##### Polimeryzacja BS6P $\text{PO}_1$

Do osuszonego a następnie wypełnionego argonem reaktora o pojemności  $50\text{ cm}^3$ , zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne i krany teflonowe pozwalające na dozowanie reagentów oraz pobieranie próbek w atmosferze argonu, wprowadzano kolejno: 4 mmol (0,16 g) wodorku potasu,  $15\text{ cm}^3$  tetrahydrofuranu i 4 mmol ( $0,26\text{ cm}^3$ ) glicydolu. Po 40 min mieszania, do reaktora dodawano 10 mmol ( $10,5\text{ cm}^3$ ) tlenku propylenu i kontynuowano mieszanie. Po 60 minutach mieszania dodano pierwszą porcję eteru koronowego w postaci 5 kropli. Następne porcję eteru koronowego dodawano co 24 godziny w ilości 5 kropli. Całkowita ilość eteru 18-korona-6 dodana

podczas syntezy wynosiła 4 mmol (1,056 g). Po 22 dniach do mieszaniny reakcyjnej dodano 5 g wymiennicza jonowego w celu uzyskania końcowych grup hydroksylowych. Następnie uzyskany polimer przesączono przez bibułę i wysuszono w suszarce w temperaturze 40°C.

### 7.2.3. Opis przeprowadzonych syntez

Wykonano szereg syntez poli(tlenku propylenu) i oznaczono próbki jako BS3PPO<sub>1-4</sub> i BS6PPO<sub>1-10</sub>, BS4PPO<sub>1</sub>, polimeryzacje glicydolu oznaczono jako BS3G<sub>1</sub> i BS6G<sub>1-4</sub>; syntezy kopolimerów: tlenku propylenu z 1,2,7,8-diepoksyoktanem i glicydołem oznaczono jako BS6PPOGD<sub>1-13</sub>, gdzie liczba w nazwie oznacza liczbę ramion natomiast liczba w indeksie dolnym oznacza numer polimeryzacji. Wszelkie inne kombinacje kopolimeryzacji polimerów sześcioramiennych oznaczano dodając kolejno do nazwy polimeryzacji BS6P odpowiednie skróty: PO - tlenek propylenu, D - 1,2,7,8-diepoksyoktan, G - glicydol, EAL - eter allilowo-glicydyłowy bądź MG – met akrylan glicydyłu.

- BS6P: - BO<sub>1-3</sub>, - BO G D<sub>1</sub>, - G D<sub>1-6</sub>, - PO G MG<sub>1</sub>, PO MG D G<sub>1-2</sub>,  
- PO AEL D G<sub>1-6</sub>,

Syntezy w skali powiększonej oznaczono kolejno BSW3PPO<sub>1-3</sub> i BSW6PPO<sub>1-4</sub>.

W przypadku każdej polimeryzacji monomery dodawane były po utworzeniu makroinicjatora, czyli po 40 minutach mieszania wodorku potasu z eterem i glicydołem w roztworze tetrahydrofuranu. Reakcja tworzenia oligo(glicydolanu potasu) przebiega w temp. 25°C. W zależności od polimeryzacji dalsza część reakcji prowadzona była także w temperaturze 25°C lub wyższej w określonych etapach procesu.

Używane skróty:

- KH - wodorek potasu
- 18C6 – eter 18-korona-6
- G – glicydol
- THF – tetrahydrofuran
- BO - 3-butenyloksiran
- PO – tlenek propylenu
- Dioksiran; D – 1,2,7,8-diepoksyoktan
- MG – metakrylan glicydyłu

- EAL - eter allilowo glicydylowy
- BS – od inicjałów Beata Swinarew
- 6P, 3P – sześcioramienny polimer, trzyramienny polimer
- -OH, CH<sub>3</sub> – końcowe grupy hydroksylowe, końcowe grupy metylowe
- Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - pirofosforan dwusodu

Lista syntez:

#### 1. BS6PPOBO<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,203 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 3,15 cm<sup>3</sup>
- ✓ 3-butenyloksiran 0,56 cm<sup>3</sup>

} monomery dodane  
jeden po drugim

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 2. BS6PPOBO<sub>2</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 8 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 7,87 cm<sup>3</sup>
- ✓ 3-butenyloksiran 1,41 cm<sup>3</sup>

} monomery dodane  
jednocześnie

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 3. BS6PPO<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

ETER KORONOWY DODAWANY W PORCJACH PRZEZ 3 TYGODNIE

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,16 g
- ✓ 18C6 1,06 g
- ✓ G 0,26 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 10,5 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 4. BS6PPO G<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:		
✓ Tlenek propylenu	7,00 cm <sup>3</sup>	dodanie monomerów jednocześnie
✓ Glicydol	1,65cm <sup>3</sup>	
Zakończenie:		
✓ Wymieniacz jonowy	5 g	

#### 5. BS6PPO G<sub>2</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 8,4 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 0,27 cm<sup>3</sup>

monomery dodane  
jednocześnie

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 6. BS6PPO G<sub>3</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 8 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 5,25 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 3,32cm<sup>3</sup>

wprowadzony po 100h po  
tlenku propylenu

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 7. BS6PPO BO<sub>3</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery: wkroplone jednocześnie

- ✓ Tlenek propylenu 5,25 cm<sup>3</sup>
- ✓ 3-butenyloksiran 3,32 cm<sup>3</sup>

monomery dodane  
jeden po drugim

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 8. BS6PPO G<sub>4</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,16 g
- ✓ 18C6 1,06 g
- ✓ G 0,26 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 1,40 cm<sup>3</sup>

monomery dodane  
jednocześnie

- ✓ Glicydol 1,33 cm<sup>3</sup>
- Zakończenie:
- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 9. BS6P G<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 2,65 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 10. BS6P G<sub>2</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,19 g
- ✓ 18C6 1,24 g
- ✓ G 0,31 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 2,67 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 11. BS3PPO<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,06 g
- ✓ 18C6 1,21 g
- ✓ G 0,1 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 1 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

#### 12. BS6PPO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,12 g
- ✓ 18C6 0,82 g
- ✓ G 0,20 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 2,20 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,5 cm<sup>3</sup>

#### 13. BS6PPO<sub>3</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,06 g
- ✓ 18C6 0,43 g
- ✓ G 0,11 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 1,14 cm<sup>3</sup>
- Zakończenie:
- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

#### 14. BS3PPO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,04 g
- ✓ 18C6 0,24 g
- ✓ G 0,06 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 0,63 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

#### 15. BS6PPO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,05 g
- ✓ 18C6 0,31 g
- ✓ G 0,08 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 5 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 0,84cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

#### 16. BS3P G<sub>1</sub>- OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,044 g
- ✓ 18C6 0,29 g
- ✓ G 0,07 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 5 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 3,31cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 17. BS6P G<sub>3</sub>- OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,056 g
- ✓ 18C6 0,37 g
- ✓ G 0,09 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 5 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 3,31 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 18. BS6PPO<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,097 g
- ✓ 18C6 0,64 g
- ✓ G 0,16 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:  
 ✓ Tlenek propylenu 5,6 cm<sup>3</sup>  
 Zakończenie:  
 ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

**19. BS3PPO<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

Makroinicjator:  
 ✓ KH 0,097 g  
 ✓ 18C6 1,84 g  
 ✓ G 0,16 cm<sup>3</sup>  
 ✓ THF 10 cm<sup>3</sup>

Monomery:  
 ✓ Tlenek propylenu 5,6 cm<sup>3</sup>  
 Zakończenie:  
 ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

**20. BS6P G D<sub>1</sub> - OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:  
 ✓ KH 0,08 g  
 ✓ 18C6 0,525 g  
 ✓ G 0,13 cm<sup>3</sup>  
 ✓ THF 25 cm<sup>3</sup>

Monomery:  
 ✓ Glicydol 3,58 cm<sup>3</sup>  
 ✓ Dioksiran 0,0038 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:  
 ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

monomery dodane  
jeden po drugim

**21. BS6P G D<sub>2</sub> - OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:  
 ✓ KH 0,1 g  
 ✓ 18C6 0,65 g  
 ✓ G 0,16 cm<sup>3</sup>  
 ✓ THF 25 cm<sup>3</sup>

Monomery:  
 ✓ Glicydol 3,58 cm<sup>3</sup>  
 ✓ Dioksiran 0,0078 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:  
 ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

monomery dodane  
jeden po drugim

**22. BS6P PO<sub>6</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:  
 ✓ KH 0,04 g  
 ✓ 18C6 0,264 g  
 ✓ G 0,07 cm<sup>3</sup>  
 ✓ THF 30 cm<sup>3</sup>

Monomery:  
 ✓ Tlenek propylenu 17 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:  
 ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

**23. BS6P G D<sub>3</sub> - OH** TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,08 g
- ✓ 18C6 0,525 g
- ✓ G 0,13 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 3,58 cm<sup>3</sup> monomery dodane jeden po drugim
- ✓ Dioksiran 0,008cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**24. BS6P G D<sub>4</sub> - OH** TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,08 g
- ✓ 18C6 0,525 g
- ✓ G 0,13 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 3,58 cm<sup>3</sup> monomery dodane jeden po drugim
- ✓ Dioksiran 0,0192 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**25. BS6P PO G<sub>5</sub> -OH** TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,08 g
- ✓ 18C6 0,525 g
- ✓ G 0,14 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 17 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 4,14 cm<sup>3</sup> dodane 72 h po tlenku propylenu

Zakończenie:

- ✓ Wymieniacz jonowy 5 g

**26. BS6P PO G<sub>6</sub> -OH** TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,04 g
- ✓ 18C6 0,264 g
- ✓ G 0,07 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 17 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 4,14 cm<sup>3</sup> dodane 72 h po tlenku propylenu

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,3 cm<sup>3</sup>

**27. BS6P PO<sub>7</sub> -CH<sub>3</sub>** TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,13 g



- ✓ 18C6 0,858 g
  - ✓ G 0,21 cm<sup>3</sup>
  - ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>
- Monomery:
- ✓ Tlenek propylenu 17 cm<sup>3</sup>
- Zakończenie:
- ✓ Jodek metylu 0,5 cm<sup>3</sup>

## 28. BS6P PO G<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,11 g
- ✓ 18C6 0,726 g
- ✓ G 0,18 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 25 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 44,8 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 10,5 cm<sup>3</sup>

dodane 48 h po tlenku propylenu

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,5 cm<sup>3</sup>

## 29. BS6P G<sub>4</sub>- OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,09 g
- ✓ 18C6 0,607 g
- ✓ G 0,15 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 20 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

## 30. BS3P PO<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,1 g
- ✓ 18C6 1,9 g
- ✓ G 0,16 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 24 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 31 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,4 cm<sup>3</sup>

## 31. BS6P G D<sub>5</sub>- OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,24 g
- ✓ 18C6 1,58 g
- ✓ G 0,4 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 35 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Glicydol 10,74 cm<sup>3</sup>

monomery dodane jeden po drugim

- ✓ Dioksiran 115,5 μl

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 32. BS6P G D<sub>6</sub> - OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,29 g
- ✓ 18C6 1,58 g
- ✓ G 0,48 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 35 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- ✓ Glicydol 13 cm<sup>3</sup>
- ✓ Dioksiran 140 μl

monomery dodane  
jeden po drugim

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 33. BS6P PO G<sub>8</sub> -OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,20 g
- ✓ 18C6 1,306 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 1,75 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 1,66 cm<sup>3</sup>

dodane 24 h po tlenku  
propylenu

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 34. BS6P PO G D<sub>1</sub> -OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,24 g
- ✓ 18C6 1,584 g
- ✓ G 0,4 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 6,3 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 6,0 cm<sup>3</sup>
- ✓ Dioksiran 385 μl

dodane 16 h po tlenku propylenu  
dodane po kolejnych 72 h

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 35. BS6P PO G D<sub>2</sub> -OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,24 g
- ✓ 18C6 1,584 g
- ✓ G 0,4 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 6,3 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 6,0 cm<sup>3</sup>
- ✓ Dioksiran 385 μl

} wymieszane monomery dodane  
jednocześnie

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 36. BS6P PO G D<sub>3</sub>-OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,29 g
- ✓ 18C6 1,914 g
- ✓ G 0,48 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- |                    |                      |  |
|--------------------|----------------------|--|
| ✓ Tlenek propylenu | 7,61 cm <sup>3</sup> | } wymieszane monomery dodane<br>jednocześnie |
| ✓ Glicydol         | 7,15 cm <sup>3</sup> |  |
| ✓ Dioksiran        | 465 µl               |  |

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 37. BS6P PO G D<sub>4</sub>-OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,26 g
- ✓ 18C6 1,61 g
- ✓ G 0,41 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- |                    |                     |   |
|--------------------|---------------------|---|
| ✓ Tlenek propylenu | 6,3 cm <sup>3</sup> | } wymieszane monomery<br>dodane po 24 h |
| ✓ Glicydol         | 6,0 cm <sup>3</sup> |   |
| ✓ Dioxiran         | 385 µl              |   |

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 38. BS6P PO G D<sub>5</sub>-OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,23 g
- ✓ 18C6 1,52 g
- ✓ G 0,38 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- |                    |                      |  |
|--------------------|----------------------|--|
| ✓ Tlenek propylenu | 6,3 cm <sup>3</sup>  | } wymieszane monomery dodane<br>jednocześnie |
| ✓ Glicydol         | 17,9 cm <sup>3</sup> |  |
| ✓ Dioksiran        | 640 µl               |  |

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

### 39. BS6P PO G D<sub>6</sub>-OH TEMP. 25°C

#### Makroinicjator:

- ✓ KH 0,26 g
- ✓ 18C6 1,72 g
- ✓ G 0,43 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

#### Monomery:

- |                    |                      |  |
|--------------------|----------------------|--|
| ✓ Tlenek propylenu | 18,9 cm <sup>3</sup> | } wymieszane monomery dodane<br>jednocześnie |
| ✓ Glicydol         | 6,0 cm <sup>3</sup>  |  |
| ✓ Dioksiran        | 640 µl               |  |

#### Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**40. BS6P PO G D<sub>7</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,3 g
- ✓ 18C6 1,98 g
- ✓ G 0,5 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                    |                      |   |
|--------------------|----------------------|---|
| ✓ Tlenek propylenu | 8,4 cm <sup>3</sup>  | } wymieszane monomery<br>dodane po 24 h |
| ✓ Glicydol         | 7,95 cm <sup>3</sup> |   |
| ✓ Dioksiran        | 853,2 µl             |   |

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**41. BS6P PO G D<sub>8</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,3 g
- ✓ 18C6 1,98 g
- ✓ G 0,5 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                    |                      |   |
|--------------------|----------------------|---|
| ✓ Tlenek propylenu | 8,4 cm <sup>3</sup>  | } wymieszane monomery<br>dodane po 24 h |
| ✓ Glicydol         | 7,95 cm <sup>3</sup> |   |
| ✓ Dioksiran        | 853,2 µl             |   |

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**42. BS6P PO G D<sub>9</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,41 g
- ✓ 18C6 2,71 g
- ✓ G 0,7 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                    |                       |                                     |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| ✓ Tlenek propylenu | 10,76 cm <sup>3</sup> | } dodane po 24 h<br>dodane po 144 h |
| ✓ Dioksiran        | 1,1 cm <sup>3</sup>   |                                     |
| ✓ Glicydol         | 10,2 cm <sup>3</sup>  |                                     |

Zakończenie: po następnych 24 h

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

**43. BS6P PO G D<sub>10</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,33 g
- ✓ 18C6 2,11 g
- ✓ G 0,53 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 15 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                    |                      |   |
|--------------------|----------------------|---|
| ✓ Tlenek propylenu | 8,4 cm <sup>3</sup>  | } dodane po 24 h + 2 cm <sup>3</sup><br>metanolu<br>dodane po 144 h |
| ✓ Glicydol         | 7,95 cm <sup>3</sup> |   |
| ✓ Dioksiran        | 0,86 cm <sup>3</sup> |   |

Zakończenie: po następnych 48 h

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 44. BS6PBO G D<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,7 g
- ✓ 18C6 4,62 g
- ✓ G 1,15 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 50 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                    |                      |                                    |
|--------------------|----------------------|------------------------------------|
| ✓ 3-butenyloksiran | 19,74cm <sup>3</sup> | monomery dodane<br>jeden po drugim |
| ✓ Glicydol         | 11,6 cm <sup>3</sup> |                                    |
| ✓ Dioksiran        | 1,26cm <sup>3</sup>  |                                    |

Zakończenie:

- ✓ Metanol 10 cm<sup>3</sup>

#### 45. BS6P PO G MG<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C(ciało stałe)

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,43 g
- ✓ 18C6 2,84 g
- ✓ G 0,71 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 25 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                        |                      |                                    |
|------------------------|----------------------|------------------------------------|
| ✓ Tlenek propylenu     | 6,0 cm <sup>3</sup>  | monomery dodane jeden po<br>drugim |
| ✓ Glicydol             | 7,12 cm <sup>3</sup> |                                    |
| ✓ Metakrylan glicydyłu | 2,85cm <sup>3</sup>  |                                    |

Zakończenie:

- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 46. BS6P PO MG D G<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,18 g
- ✓ 18C6 1,19 g
- ✓ G 0,3 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 25 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                        |                      |                                      |
|------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| ✓ Tlenek propylenu     | 4,5cm <sup>3</sup>   | } monomery dodane jeden po<br>drugim |
| ✓ Metakrylan glicydyłu | 2,11 cm <sup>3</sup> |                                      |
| ✓ Dioksiran            | 0,57 cm <sup>3</sup> | dodane po 24 h                       |
| ✓ Glicydol             | 5,3 cm <sup>3</sup>  | dodane po kolejnych 144 h            |

Zakończenie:po 216 h

- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 47. BS6P PO EAL D G<sub>1</sub>-OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,23 g
- ✓ 18C6 1,69 g
- ✓ G 0,38 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 30 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                            |                      |                                      |
|----------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| ✓ Tlenek propylenu         | 5,05 cm <sup>3</sup> | } monomery dodane jeden po<br>drugim |
| ✓ Eter alilowo-glicydylowy | 2,38 cm <sup>3</sup> |                                      |
| ✓ Dioksiran                | 0,64 cm <sup>3</sup> | dodane po 24 h                       |

- ✓ Glicydol 6,0 cm<sup>3</sup> dodane po kolejnych 144 h
- Zakończenie: po 216 h
- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 48. BS6P PO MG D G<sub>2</sub> ·OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,23 g
- ✓ 18C6 1,69 g
- ✓ G 0,38 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 30 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                        |                      |   |                       |
|------------------------|----------------------|---|-----------------------|
| ✓ Tlenek propylenu     | 6,17cm <sup>3</sup>  | } | dodane razem          |
| ✓ Dioksiran            | 0,64 cm <sup>3</sup> |   |                       |
| ✓ Metakrylan glicydylu | 0,07cm <sup>3</sup>  | } | dodane razem po 165 h |
| h                      |                      |   |                       |
| ✓ Glicydol             | 6,0 cm <sup>3</sup>  |   |                       |

Zakończenie:

- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 49. BS6P PO EAL D G<sub>2</sub> ·OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,24 g
- ✓ 18C6 1,76 g
- ✓ G 0,4 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 30 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                             |                      |   |                      |
|-----------------------------|----------------------|---|----------------------|
| ✓ Tlenek propylenu          | 3,15 cm <sup>3</sup> | } | dodane razem         |
| ✓ Dioxiran                  | 0,64 cm <sup>3</sup> |   |                      |
| ✓ Eter allilowo-glicydylowy | 5,3 cm <sup>3</sup>  | } | dodane razem po 165h |
| ✓ Glicydol                  | 6,0 cm <sup>3</sup>  |   |                      |

Zakończenie:

- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 50. BS6P PO EAL D G<sub>3</sub> ·OH TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,18 g
- ✓ 18C6 1,188 g
- ✓ G 0,3 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- |                           |                      |   |                 |
|---------------------------|----------------------|---|-----------------|
| ✓ Tlenek propylenu        | 8,4 cm <sup>3</sup>  | } | dodano po 24 h  |
| ✓ Dioksiran               | 1,72 cm <sup>3</sup> |   |                 |
| ✓ Eter allilowo glicydowy | 1,41 cm <sup>3</sup> |   |                 |
| ✓ Gicydol                 | 7,95 cm <sup>3</sup> |   | dodano po 144 h |

Zakończenie: po następnych 24 h

- ✓ Metanol i wymiennicz jonowy 10 cm<sup>3</sup> + 5g

#### 51. BS6P PO EAL D G<sub>4</sub> · TEMP. 25°C

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,18 g
- ✓ 18C6 1,190 g
- ✓ G 0,3 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 20 cm<sup>3</sup>

Monomery:

✓ Tlenek propylenu	8,4 cm <sup>3</sup>	
✓ Dioksiran	1,72 cm <sup>3</sup>	} dodano po 24 h
✓ Eter allilowoglicydylowy	1,41 cm <sup>3</sup>	
✓ Glicydol	7,95 cm <sup>3</sup>	dodano po 144 h

Zakończenie:

✓ Chlorek 4-winylobenzylowy	610 µl
-----------------------------	--------

**52. BS6P PO EAL D G<sub>5</sub>-OH TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

✓ KH	0,17 g
✓ 18C6	1,188 g
✓ G	0,3 cm <sup>3</sup>
✓ THF	

Monomer

✓ Tlenek propylenu	8,4 cm <sup>3</sup>	} dodano po 24 h
✓ Dioksiran	1,72 cm <sup>3</sup>	
✓ Eter allilowoglicydylowy	1,41 cm <sup>3</sup>	} dodano po 144 h
✓ Glicydol	7,95 cm <sup>3</sup>	

Zakończenie:

✓ Metanol	10 cm <sup>3</sup>
-----------	--------------------

**53. BS6P PO EAL D G<sub>6</sub>-TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

✓ KH	0,26 g
✓ 18C6	1,716 g
✓ G	0,43 cm <sup>3</sup>
✓ THF	

Monomery:

✓ Tlenek propylenu	11,9 cm <sup>3</sup>	} dodano po 24 h
✓ Dioksiran	2,43 cm <sup>3</sup>	
✓ Eter allilowoglicydylowy	2 cm <sup>3</sup>	} dodano po 144 h
✓ Gicydol	11,26 cm <sup>3</sup>	

Zakończenie:

✓ Chlorek 4-winylobenzylowy	910 µl
-----------------------------	--------

**54. BS6P PO G<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

✓ KH	0,18 g
✓ 18C6	1,254 g
✓ G	0,31 cm <sup>3</sup>

Monomer

✓ Tlenek propylenu	5,17 cm <sup>3</sup>	
✓ Glicydol	4,72 cm <sup>3</sup>	dodano po 160 h

Zakończenie:

✓ Jodek metylu	0,6 cm <sup>3</sup>	dodano po 48 h
----------------	---------------------	----------------

Polimer podzielony na 2 części i do jednej dodano żelatyny i podgrzano do 45°C

**55. BS6P PO G<sub>10</sub>- TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

✓ KH	0,18 g
✓ 18C6	1,254 g
✓ G	0,31 cm <sup>3</sup>
✓ THF	

Monomer:

- ✓ Tlenek propylenu 5,17 cm<sup>3</sup>
- ✓ Glicydol 4,72 cm<sup>3</sup>

dodano po 24 h

Zakończenie:

- ✓ 2-(bromometyl)oksiran 0,39 cm<sup>3</sup>

**56. BS6P PO<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

- ✓ KH 0,4 g
- ✓ 18C6 2,64 g
- ✓ G 0,66 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 7 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 1,2 cm<sup>3</sup>

**57. BS6P PO<sub>9</sub>- CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

Makroinicjator: reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

- ✓ KH 0,2 g
- ✓ 18C6 1,32 g
- ✓ G 0,33 cm<sup>3</sup>

Monomery:

- ✓ Tlenek propylenu 3,5 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,1 cm<sup>3</sup>

**58. BS6P PO<sub>10</sub> - CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

Makroinicjator:

- ✓ KH 0,3 g
- ✓ 18C6 1,98 g
- ✓ G 0,5 cm<sup>3</sup>

Monomer

- ✓ Tlenek propylenu 5,25 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,1 cm<sup>3</sup>

**59. BS6P PO G<sub>11</sub>-CH<sub>3</sub> TEMP. 25°C**

Makroinicjator: reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

- ✓ KH 0,3 g
- ✓ 18C6 1,98 g
- ✓ G 0,5 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF

Monomery:

- Tlenek propylenu 5,25 cm<sup>3</sup>
- 7 cm<sup>3</sup>
- 10 cm<sup>3</sup>

dodane po 14 h

dodane po 5 dniach

Zakończenie:

- ✓ Jodek metylu 0,1 cm<sup>3</sup>

**60. BS6P PO G D<sub>11 A,B,C</sub>**

Makroinicjator: reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

- ✓ KH 0,48 g
- ✓ 18C6 3,16 g
- ✓ G 0,8 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 30 cm<sup>3</sup>



**Monomery:**

✓ Tlenek propylenu	16,6 cm <sup>3</sup>	po dodaniu podniesiono temp do 100 °C,
✓ Dioksiran	1,28 cm <sup>3</sup>	po 1h schłodzono do 60°C, dodano dioksiran i ponownie podniesiono temp do 100 °C
✓ Glicydol	11,9 cm <sup>3</sup>	po 1h schłodzono do 60°C i dodano glicydol

**Zakończenie:**

Mieszaninę podzielono na trzy części i zakończono

A - Epibromohydryna	0,33 cm <sup>3</sup>
B - Chlorek 4-winylobenzylowy	0,56 cm <sup>3</sup>
C - Metanol	0,48 cm <sup>3</sup>

**61. BS6P PO G D<sub>12</sub>- OH**

Makroinicjator: reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

✓ KH	0,17 g
✓ 18C6	1,12 g
✓ G	0,28 cm <sup>3</sup>
✓ THF	10 cm <sup>3</sup>

**Monomery:**

✓ Tlenek propylenu	14,9 cm <sup>3</sup>	
✓ Dioksiran	4,57 cm <sup>3</sup>	dodane po 24 h
✓ Glicydol	14 cm <sup>3</sup>	dodane po następnych 120 h

**Zakończenie:**

✓ Metanol	10 cm <sup>3</sup>	dodane po następnych 24 h
-----------	--------------------	---------------------------

**62. BS6P PO G D<sub>13</sub>-**

Makroinicjator: reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

✓ KH	0,13 g
✓ 18C6	0,858 g
✓ G	0,21 cm <sup>3</sup>
✓ THF	10 cm <sup>3</sup>

**Monomery:**

✓ Tlenek propylenu	11,4 cm <sup>3</sup>	
✓ Dioksiran	3,5 cm <sup>3</sup>	dodane po 24 h
✓ Glicydol	10,7 cm <sup>3</sup>	dodane po następnych 120 h

**Zakończenie:**

✓ Glikol etylenowy	10 cm <sup>3</sup>	dodano po następnych 24 h
--------------------	--------------------	---------------------------

**Syntezy w skali powiększonej****BSW6PPO<sub>1</sub>**

Makroinicjator

✓ KH	7,5 g
✓ 18C6	26,5 g
✓ G	6,62 cm <sup>3</sup>
✓ THF	1000 cm <sup>3</sup>

**Monomer:**

✓ Tlenek propylenu	280 cm <sup>3</sup>
--------------------	---------------------

**Zakończenie:**

✓ Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	70 g
--	------

### **BSW6PPO<sub>2</sub>**

#### **Makroinicjator**

- ✓ KH 7 g
- ✓ 18C6 46,2 g
- ✓ G 11,6 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 550 cm<sup>3</sup>

#### **Monomer:**

- ✓ Tlenek propylenu 500 cm<sup>3</sup>

#### **Zakończenie:**

- ✓ Wymieniacz jonowy 70 g

### **BSW3PPO<sub>1</sub>**

#### **Makroinicjator**

- ✓ KH 4 g
- ✓ 18C6 80 g
- ✓ G 6,63 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 410 cm<sup>3</sup>

#### **Monomer:**

- ✓ Tlenek propylenu 560 cm<sup>3</sup>

#### **Zakończenie:**

- ✓ Metanol i wymieniacz jonowy 50 cm<sup>3</sup> i 20 g

### **BSW3PPO<sub>2</sub>**

#### **Makroinicjator:**

- ✓ KH 4 g
- ✓ 18C6 80 g
- ✓ Gly 6,63 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 410 cm<sup>3</sup>

#### **Monomer**

- ✓ Tlenek propylenu 560 cm<sup>3</sup>

#### **Zakończenie:**

- ✓ Metanol i wymieniacz jonowy 50 cm<sup>3</sup> i 20 g

### **BSW3PPO<sub>3</sub>**

#### **Makroinicjator:**

- ✓ KH 4 g
- ✓ 18C6 80 g
- ✓ G 6,63 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 410 cm<sup>3</sup>

#### **Monomer:**

- ✓ Tlenek propylenu 560 cm<sup>3</sup>

#### **Zakończenie:**

- ✓ Metanol i wymieniacz jonowy 50 cm<sup>3</sup> i 20 g

### **BSW6PPO<sub>3</sub>**

#### **Makroinicjator:**

- ✓ KH 8 g
- ✓ 18C6 52,8 g
- ✓ G 13,24 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 200 cm<sup>3</sup>

#### **Monomer:**

- ✓ PO 735 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Metanol i wymienniacz jonowy 50 cm<sup>3</sup> i 20 g

Polimeryzacja termostatowana, tlenek podany w trzech porcjach, co pół godziny.  
Następnego dnia podgrzana do 70 °C

#### **BSW6PPO<sub>4</sub>**

Makroinicjator: polimeryzacja prowadzona w podwyższonej temperaturze 55°C  
reakcja z eterem oczyszczonym w acetonitrylu

- ✓ KH 8 g
- ✓ 18C6 52,8 g
- ✓ G 13,24 cm<sup>3</sup>
- ✓ THF 200 cm<sup>3</sup>

Monomer:

- ✓ PO 735 cm<sup>3</sup>

Zakończenie:

- ✓ Wymienniacz jonowy 30 g

7.2.4. Nowa metoda oczyszczania poli(tlenku propylenu)  
syntezowanego w powiększonej skali

Po przesączeniu mieszaniny przez sączek papierowy w celu usunięcia kationitu, polimer w tetrahydrofuranie i metanolu poddano destylacji w celu usunięcia rozpuszczalników.

Następnie przelano 600 ml uzyskanego polimeru do rozdzielacza i poddano oczyszczaniu następującą mieszaniną.

1. 80 ml heksanu (POCH)
2. 80 ml THF (POCH)
3. 80 ml metanolu (POCH)
4. 250 ml wody destylowanej

Po zmieszaniu i odstawieniu na minimum 15 godzin mieszanina taka uległa rozwarstwieniu.

Po rozdzieleniu dodano 0,16 ml kwasu solnego 35-38% (POCH) w celu oczyszczenia roztworu z pozostałości potasu. Po kilkunastu godzinach sole potasu wytrąciły się, a w celu neutralizacji roztworu polimeru w tetrahydrofuranie dodano 0,22 ml wody amoniakalnej 25% (POCH).

Tak oczyszczony polimer poddano próżniowemu osuszaniu metodą barbotażu w temperaturze 90°C po czym uzyskano 400 ml gotowego osuszonego polimeru o zawartości wody 0,09 - 0,1%.

### 7.3. Metody badawcze

#### 7.3.1. Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Widma IR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru MAGNA-IR 560 z przystawką FT-RAMAN MODULE firmy NICOLET, wyposażonego w komputerowy program obróbki widm, rejestrującego widma w zakresie 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , z możliwością wykonania szybkiej transformaty Fouriera (FFT). Widma akumulowano przez 32 przejścia.

Próbki do analizy przygotowywano dwoma technikami, przez:

- wykonanie wypraski z mieszanki badanego polimeru i bromku potasu, w celu wyeliminowania widma rozpuszczalnika,
- otrzymanie roztworu polimeru w tetrahydrofuranie i umieszczenie go w kuwecie wykonanej z bromku potasu.

Widma IR wykonano w celu określenia obecności nieprzereagowanego monomeru w mieszaninie reakcyjnej obserwując sygnał pochodzący od drgań pierścienia oksiranowego przy długości fali 913  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 7.3.2. Oznaczenie liczby epoksydowej (LE)

Zmiany stężenia monomeru w czasie polimeryzacji określano na podstawie oznaczeń liczby epoksydowej.

Do kolbki stożkowej o pojemności 100  $\text{cm}^3$  wprowadzano 10  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu solnego w dioksanie, otrzymanego przez dodanie 8  $\text{cm}^3$  stężonego kwasu solnego do 1  $\text{dm}^3$  dioksanu, i ważono. Do kolbki wprowadzano następnie próbkę (0,1 - 0,25 g) pobraną z mieszaniny reakcyjnej. Całość ponownie ważono, mieszano i pozostawiano w temperaturze pokojowej. Po 1 godzinie próbkę miareczkowano 0,1 n wodnym roztworem wodorotlenku potasu wobec naftyloftaleiny, do uzyskania trwałego niebieskiego zabarwienia. Równolegle wykonywano ślepą próbę. Wartość liczby epoksydowej (LE) obliczano ze wzoru:

$$LE = \frac{[V_s - V_n] * 0,1 * 0,57}{N}$$

gdzie:

$V_s$  - objętość 0,1 n roztworu wodorotlenku potasu zużytego do miareczkowania ślepej próbki ( $\text{cm}^3$ ),

$V_n$  - objętość 0,1 n roztworu wodorotlenku potasu zużytego do miareczkowania badanej próbki ( $\text{cm}^3$ ),

$N$  - naważka próbki (g).

### 7.3.3. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR wykonywano na spektrometrze impulsowym NMR 400 MHz firmy Bruker, przy częstotliwości rezonansowej 400 MHz dla  $^1\text{H}$  i 75 MHz dla  $^{13}\text{C}$ . Jako rozpuszczalniki stosowano deuterowany chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) lub deuterowany tetrahydrofuran, a jako standard wewnętrzny tetrametylosilan (TMS). Widma  $^{13}\text{C}$  NMR akumulowano przez 30 000 przebiegów.

### 7.3.4. Chromatografia żelowa (SEC)

Analizy wykonywano przy użyciu chromatografu żelowego firmy Shimadzu wyposażonego w dwie pompy LC-20AD z gradientem, urządzenie do odgazowywania DGU-20A3 oraz kolektor frakcji FRC-10A. Rozdział prowadzono na kolumnie Shodex GPC KF-805L. Szybkość przepływu eluentu (tetrahydrofuranu) wynosiła 1  $\text{cm}^3/\text{min}$  przy temperaturze 40°C.

Masy cząsteczkowe polimerów wyznaczano w oparciu o kalibrację wykonaną dla standardów polimetakrylanowych o wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych (Sigma–Aldrich). Wyniki opracowywano przy użyciu oprogramowania Shimadzu LCSolution, które następnie wykorzystano nie tylko do oznaczenia masy cząsteczkowej ale także dyspersyjności i czystości badanych układów.

### 7.3.5. Spektrometria masowa z jonizacją laserową

Wspomaganą matrycą z detektorem czasu przelotu (MALDI-TOF)

Analizy zostały wykonane przy użyciu dwóch spektrometrów MALDI-TOF; początkowo aparatu Shimadzu-Kratos znajdującego się w Instytucie Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN we Wrocławiu, a od połowy 2008 roku przy wykorzystaniu własnego aparatu firmy Shimadzu.

Shimadzu-Kratos Kompact SEQ MALDI-TOF wyposażony był w laser azotowy. Analizy wykonano przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Jako matrycę stosowano 1,8,9-trihydroksyantracen (Dithranol), a trifluorooctan sodu jako czynnik wspomagający tworzenie się jonów. Roztwór próbki polimeru w tetrahydrofuranie ( $10 \text{ mg/cm}^3$ ) mieszano z matrycą ( $20 \text{ mg/cm}^3$ ) oraz wybraną solą ( $10 \text{ mg/cm}^3$ ) przy stosunku objętościowym 10:1:1.

Spektrometr Shimadzu AXIMA Performance MALDI-TOF-TOF wyposażony był w 50 Hz laser azotowy. Analizy wykonywano w trybie liniowym lub reflektromowym, przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Jako matrycę stosowano 9H-pirydo[3,4-b]indol (Norharman) lub 1,8,9-trihydroksyantracen (Dithranol), względnie kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy (DHB). Próbki rozpuszczano w tetrahydrofuranie, a następnie mieszano z matrycą w stosunku 1:1 i nanoszono na stolik analityczny w ilości  $1,5 \mu\text{l}$  na jeden punkt pomiarowy. Każdą próbkę analizowano trzykrotnie.

#### 7.3.6. Naświetlanie

Polimery do zastosowań w trójwymiarowej dozymetrii napromieniano przy użyciu wodnego fantomu MedTek promieniowaniem fotonowym 6MV generowanym przez liniowy akcelerator Varian Cliniac 2300Ex.

#### 7.3.7. Obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (MRI)

Obrazy wykonane zostały na aparacie rezonansu magnetycznego firmy Phillips - 3T Achieva MR Scanner w Instytucie Onkologii w Gliwicach.

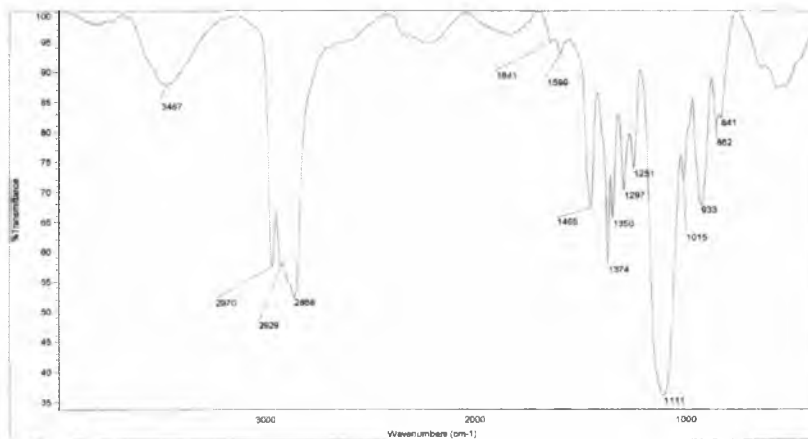
#### 7.3.8. Badania wytrzymałościowe

Badania wytrzymałościowe tworzywa były przeprowadzone zgodnie z normą ASTM D 638-91 na maszynie wytrzymałościowej TINIUS OLSEN (HOUNSFIELD) SERII T model H50KT (50kN).

## **VI. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA**

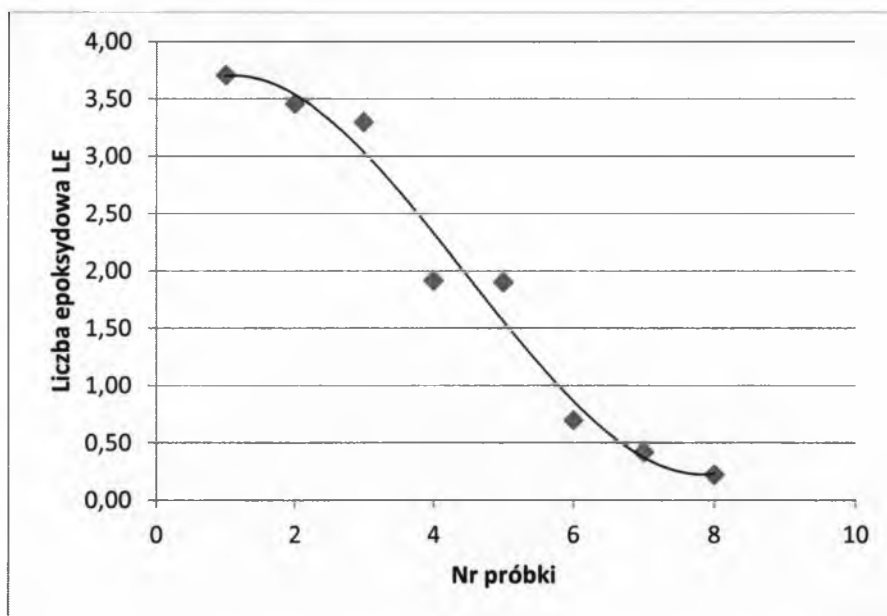
## 8. ANALIZA CHEMICZNA I MASOWA OTRZYMANYCH POLIMERÓW

Na widmach IR otrzymanych polimerów nie zaobserwowano sygnału pochodzącego od pierścienia oksiranowego przy  $913\text{ cm}^{-1}$  (rys. 8). Brak sygnału świadczy o całkowitej konwersji monomeru.



Rys. 8. Widmo IR polimeru BS6PPO<sub>6</sub>.

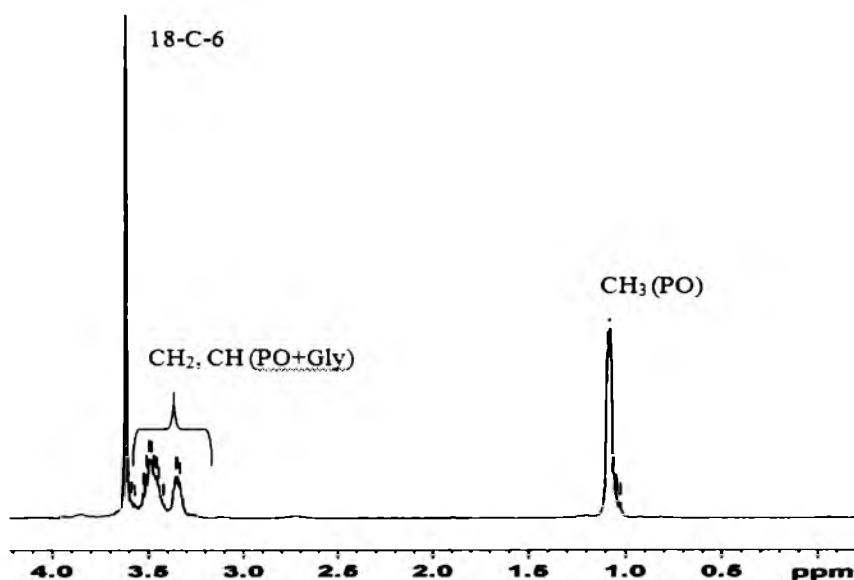
Dla potwierdzenia przereagowania monomeru w czasie polimeryzacji określano zmiany stężenia monomeru na podstawie oznaczeń liczby epoksydowej. Przykładowe wyniki obliczeń dla polimeryzacji BS6PPO G<sub>2</sub> przedstawia krzywa (rys. 9).



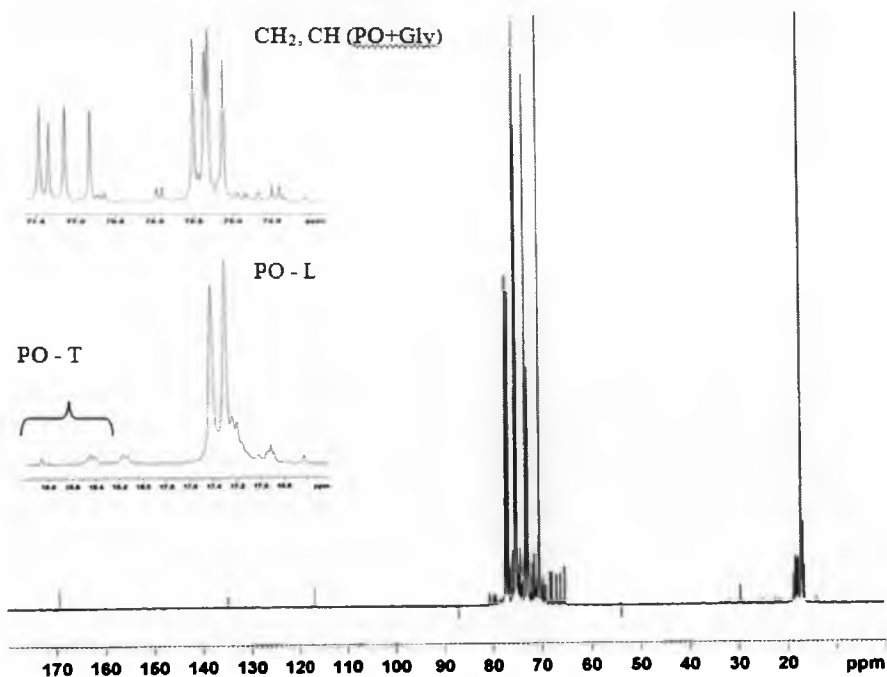
Rys. 9. Krzywa zmian stężenia tlenku propylenu w czasie polimeryzacji.



Badania metodą NMR potwierdziły budowę gwiazdzistą. Na widmie  $^1\text{H}$  NMR zaobserwowano sygnały pochodzące od grup  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}$  wchodzące w skład merów tlenku propylenu i glicydotu oraz grupę  $\text{CH}_3$  pochodzącą od tlenku propylenu (rys. 10). Na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR zaobserwowano natomiast dodatkowo sygnały pochodzące od układu wiązań charakterystycznych dla merów liniowych i merów końcowych (rys. 9b, 10).



Rys. 10. Widmo protonowe  $^1\text{H}$  NMR próbki BS6PPO<sub>6</sub>,  
(PO – mery tlenku propylenu; Gly – mery glicydolanu potasu).



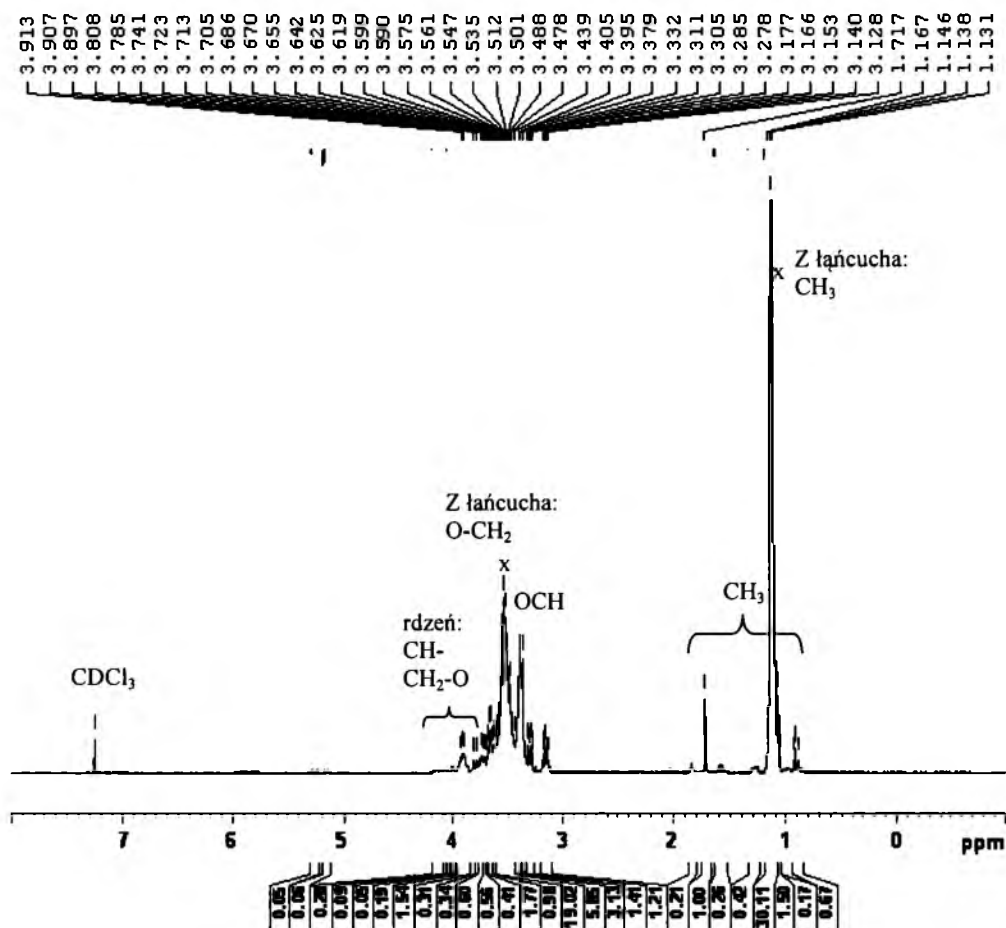
Rys. 11. Widmo węglowe  $^{13}\text{C}$  NMR próbki BS6PPO<sub>6</sub>;  
(PO – mery tlenku propylenu; Gly – mery glicydolanu potasu).

T (18,2 - 18,4 ppm)

L (17,4 ppm)

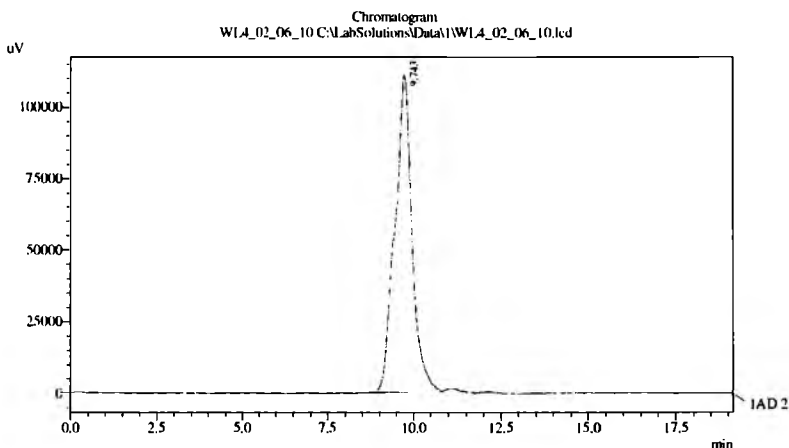
Rys. 12. Wzory strukturalne merów w makrocząteczkach;  
L – mery w łańcuchu, T – jednostki terminalne.

Dla poli(tlenku propylenu) BSPP<sub>9</sub> z końcowymi grupami metylowymi udało się wyróżnić na widmie <sup>1</sup>H NMR sygnały pochodzące od wiązań CH- i CH<sub>2</sub>-O znajdujących się w rdzeniu polimeru i wiązań O-CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub> występujących w ramionach polimeru (rys. 13).



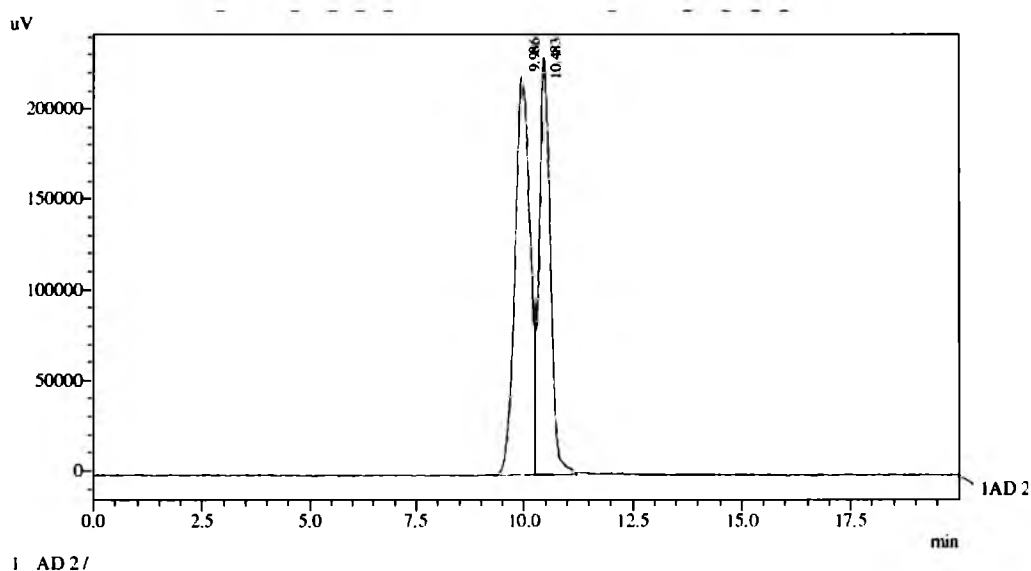
Rys. 13. Poli(tlenek propylenu) BS6P PO<sub>9</sub> z końcowymi grupami metylowymi, zsyntezowany przy użyciu eteru 18-korona-6 osuszonego według przepisu z punktu 7.1. i wytrąconego z acetonitrylu.

Dla polimerów rozpuszczalnych w tetrahydrofuranie w celu wyznaczenia mas cząsteczkowych wykonano analizy SEC.



Rys. 14. Chromatogram SEC próbki BS6PPO<sub>6</sub> o masie cząsteczkowej  $M_n = 3500$ .

Masy cząsteczkowe polimerów wyznaczone na podstawie chromatogramów SEC zawierały się w przedziale od 2000 do 4000 dla polimerów trzymiennych oraz w zakresie od 3000 do 8000 dla polimerów sześciוריennych (rys. 14).



I AD 2 /

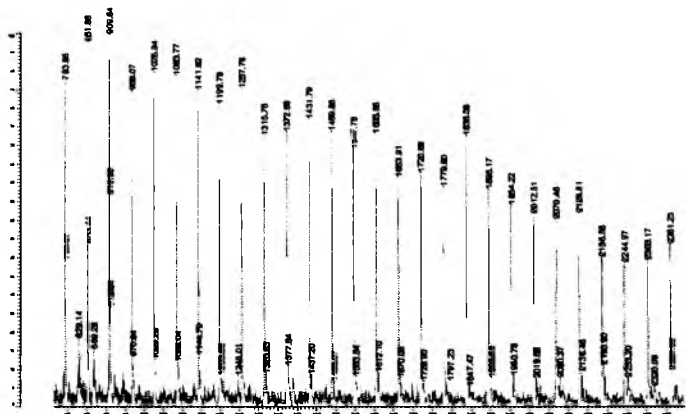
Rys. 15. Chromatogram SEC próbki BS6P PO<sub>10</sub> o masie molowej dla sygnału pierwszego 1300 a dla drugiego sygnału 800.

Pierwszy sygnał pochodzi od polimeru gwiazdzistego o  $M_n = 1300$ , sygnał drugi pochodzi od drugiej frakcji polimeru o  $M_n = 800$  (rys. 15).

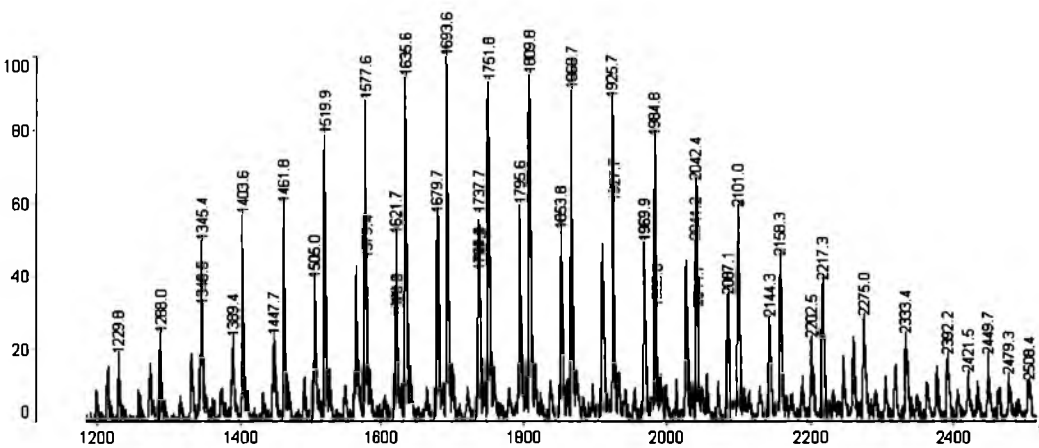
Następnie przeprowadzono przybliżoną interpretację widm MALDI-TOF dla uzyskanych polimerów. Wyodrębniono serie sygnałów pochodzące od makrocząsteczek zbudowanych z cyklicznego rdzenia składającego się z sześciu lub trzech jednostek 1,2-dioksypropanowych (masa cząsteczkowa

73,16), sześciu lub trzech końcowych grup metylowych (15,0) i z różną liczbą merów tlenku propylenu.

Przykładowo zaprezentowano wyniki dla próbki BS6PPO<sub>6</sub>, gdzie serię sygnałów od m/z 793,95 do m/z 2361,25 przypisać można makrocząsteczkom zbudowanym z cyklicznego rdzenia składającego się z sześciu jednostek 1,2-dioksypropanowych, sześciu końcowych grup hydroksylowych i liczbą merów tlenku propylenu od 6 do 42 (rys. 16).



Rys. 16. Widmo MALDI-TOF próbki BS6PPO<sub>6</sub>.

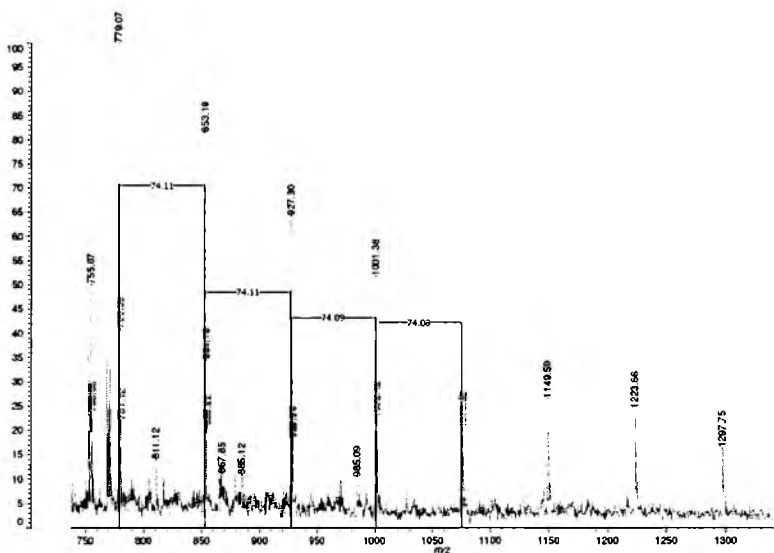


w polimerze (rys. 17). Obliczenia matematyczne z danych eksperymentalnych i porównanie z danymi teoretycznymi potwierdziły budowę polimeru (tabela 2).

Tabela 2. Eksperymentalne i teoretyczne dla makrocząsteczki polimeru BS6PPO<sub>10</sub>.

Seria	Makrocząsteczka	Liczba cząstek	M <sub>n</sub> teoretyczne	m/z eksperymentalne
A	G <sub>x</sub> (PO) <sub>y</sub> H <sub>x</sub> Na <sup>+</sup>	x = 6, y = 27	1926,3	1925,7
		x = 6, y = 28	1983,9	1984,8
		x = 6, y = 29	2043,5	2042,4
B	G <sub>x</sub> (PO) <sub>y</sub> H <sub>x</sub>	x = 7, y = 20	1679,9	1679,7
		x = 7, y = 21	1737,9	1737,7
		x = 7, y = 22	1796,0	1795,6

Przykładowe widmo MALDI-TOF polimeru zawierającego 2% 1,2,7,8-diepoksyoktanu przedstawiono na rysunku 18.



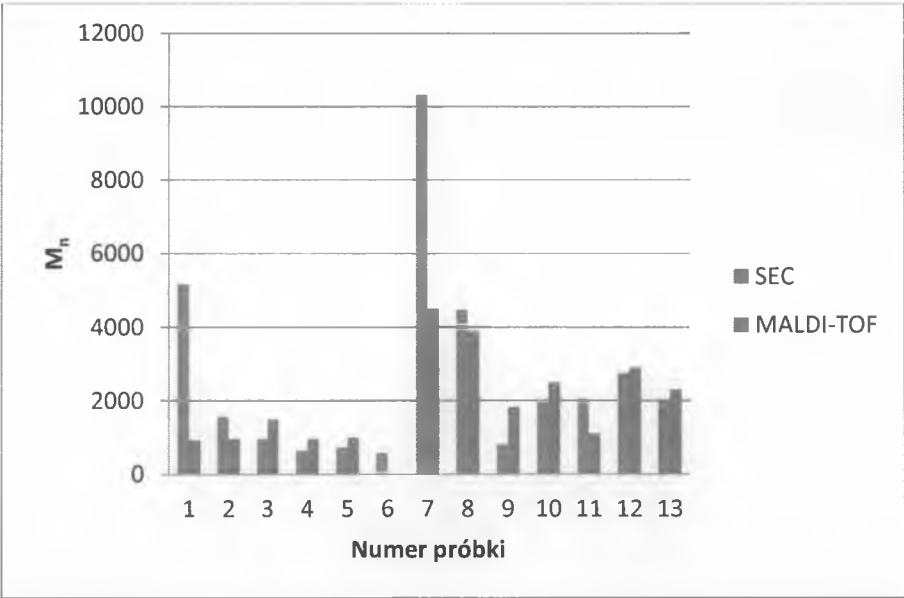
Rysunek 18. Widmo MALDI-TOF poliglicydolu zawierającego 2% 1,2,7,8-diepoksyoktanu.

Uzyskane wyniki potwierdziły zakładaną budowę makrocząsteczek. Masy cząsteczkowe uzyskiwanych polimerów wyznaczone metodą MALDI-TOF także mieściły się w przedziale 2000 do 8000. W zależności od użytych monomerów dyspersyjność polimerów wynosiła  $M_w/M_n=1,1$  do 2.

W tabeli 3 zestawiono wyniki oznaczeń  $M_n$  dwoma metodami SEC i MALDI-TOF dla przykładowych polimeryzacji, a następnie zobrazowano je na wykresie 1.

Tabela 3. Zestawienie wyników otrzymanych metodami SEC i MALDI-TOF dla przykładowych polimeryzacji.

Nr	Próbka	$M_n$ (SEC)	$M_n$ (MALDI-TOF)
1	BS6P PPO <sub>1</sub>	5162	928
2	BS3P PPO <sub>1</sub>	1567	968
3	BS6P PPO <sub>2</sub>	966	1500
4	BS3P PPO <sub>2</sub>	630	961
5	BS6P PPO <sub>4</sub>	726	998
6	BS6P PPO <sub>6</sub>	579	-
7	BS6P PPO <sub>7</sub>	10328	4500
8	BS3P PPO <sub>4</sub>	4472	3900
9	BS6P PPO <sub>8</sub>	805	1831
10	BSW6P PPO <sub>1</sub>	1949	2500
11	BSW6P PPO <sub>2</sub>	2036	1103
12	BSW3P PPO <sub>1</sub>	2753	2900
13	BSW3P PPO <sub>2</sub>	2034	2300



Wykres 1. Porównanie wyników uzyskanych techniką chromatografii żelowej i MALDI-TOF dla gwiaździstego poli(tlenku propylenu).

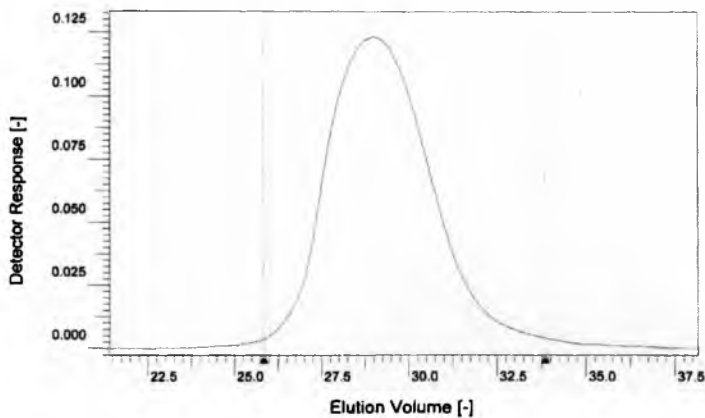
Sprawdzono również rozpuszczalność uzyskiwanych polimerów w różnych rozpuszczalnikach. W tabeli 4 przedstawiono ogólne wyniki analizy.

Tabela 4. Rozpuszczalność wybranych polimerów w różnych rozpuszczalnikach.

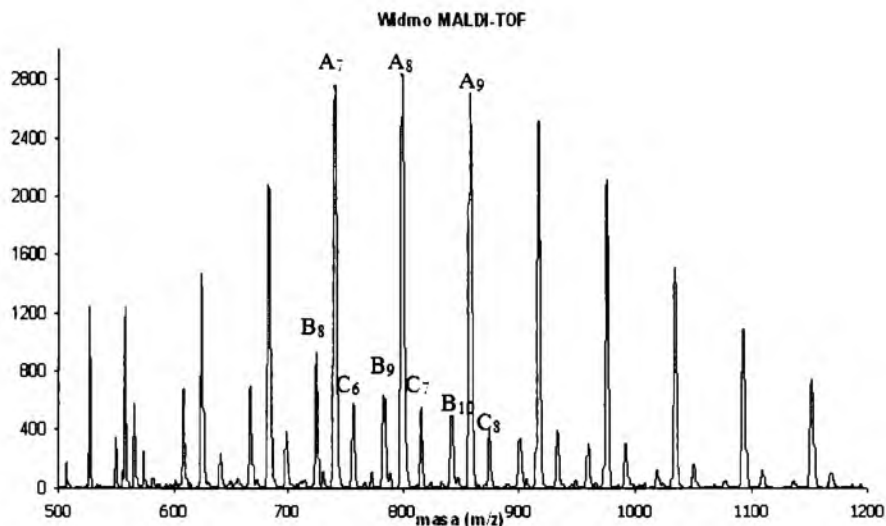
ROZPUSZCZALNIK POLIMER	TETRAHYDROFURAN	n-HEKSAN	METANOL	2-PROPANOL	WODA DESTYLOWANA
POLI(TLENEK PROPYLENU)	+	+	+	+	-
POLI(GLICYDOL)	-	-	+	-	+
KOPOLIMER TLENKU PROPYLENU Z GLICYDOLEM	- *	-	+	-	+
POLIMER GLICYDOLU OTRZYMANY W OBECNOŚCI 1,2,7,8- DIEPOKSYOKTANU	-	-	+	-	+
KOPOLIMER TLENKU PROPYLENU Z GLICYDOLEM I 1,2,7,8- DIEPOKSYOKTANEM	-	-	+	-	+

\*oznacza bardzo słabą rozpuszczalność, zależną od stosunku tlenku propylenu do glicydotu

Synteza BS6PPO<sub>1</sub> przeprowadzona była w inny sposób. Eter 18-korona-6 dodawany był stopniowo przez około trzy tygodnie po monomerze. Poniżej przedstawiono chromatogram SEC (rys. 19) i widmo MALDI-TOF (rys. 20) z analizą budowy otrzymanego polimeru (tabela 5).



Rys. 19. Chromatogram SEC próbki BS6P PO<sub>1</sub>.



Rys 20. Widmo MALDI-TOF poli(tlenku propylenu) BS6PPO<sub>1</sub>.

Tabela 5. Eksperymentalne i teoretyczne masy makrocząsteczek poli(tlenku propylenu).

Seria	Makrocząsteczka	Liczba jednostek	m/z (eksperymentalne)	Mn (teoretyczne)
A	$G_x(PO)_yH_x$	x = 4, y = 7	740,00	741,64
		x = 4, y = 8	799,00	799,72
		x = 4, y = 9	858,34	857,80
B	$G_x(PO)_yH_x$	x = 3, y = 8	725,19	725,76
		x = 3, y = 9	783,94	783,78
		x = 3, y = 10	842,53	841,86
C	$G_x(PO)_yH_x$	x = 5, y = 6	757,44	757,58
		x = 5, y = 7	815,99	815,66
		x = 5, y = 8	874,63	873,74

\* G – jednostka 1,2-dioksypropanowa; PO - mery tlenku propylenu

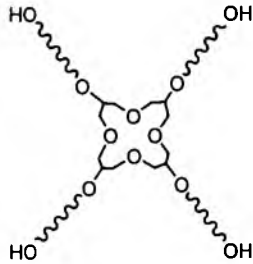
Na podstawie przeprowadzonej przybliżonej interpretacji widm MALDI-TOF seria A reprezentuje makrocząsteczkę zbudowaną z cyklicznego rdzenia składającego się z czterech jednostek 1,2-dioksypropanowych (masa cząsteczkowa 73,16) i czterech końcowych grup OH z różną liczbą merów tlenku propylenu. Na podanym widmie widać sygnały od makrocząsteczek zawierających od 4 do 14 merów tlenku propylenu.

W ten sam sposób scharakteryzowano serię B reprezentującą makrocząsteczkę zbudowaną z cyklicznego rdzenia składającego się z pięciu jednostek 1,2-dioksypropanowych i pięciu końcowych grup OH z liczbą merów tlenku propylenu od 5 do 15, oraz serię C reprezentującą makrocząsteczkę zbudowaną z cyklicznego rdzenia składającego się z trzech



jednostek 1,2-dioksypropanowych i trzech końcowych grup OH z liczbą merów tlenku propylenu od 3 do 13.

Okazało się więc, że w przypadku tak prowadzonej polimeryzacji uzyskuje się nieregularną strukturę gwiazdzistą zawierającą głównie cztery a nie sześć ramion (schemat 53), aczkolwiek zaobserwowano także występowanie struktur trzy- i pięcio-ramiennych.



(53)

## 9. MATERIAŁY POLIMEROWE DO ZASTOSOWANIA W TESTACH MEDYCZNYCH

Syntezy polimerów, które miały służyć do badań w trójwymiarowej dozymetrii różniły się użytymi substratami, sposobem prowadzenia polimeryzacji (czas dodawania poszczególnych reagentów) oraz stosunkiem molowym wybranych substratów. W reakcjach stosowano następujące reagenty: tlenek propylenu i glicydol jako komonomery oraz dodatkowo 1,2,7,8-diepoksyoctan (przykład w tabeli 6), eter allilowoglicydylowy i metakrylan glicydylu, przy czym eter allilowo-glicydylowy stosowany był naprzemiennie z metakrylanem glicydylu. Po wyczerpaniu reagentów do mieszaniny wprowadzano metanol celem przekształcenia aktywnych grup alkoholowych w końcowe grupy hydroksylowe. W trzech przypadkach użyto chlorku 4-winylobenzylowego, co umożliwiło otrzymanie polimeru z wiązaniem podwójnym (BS6P PO EAL D G<sub>4</sub>, BS6P PO EAL D G<sub>6</sub>, BS6P PO G D<sub>11B</sub>). Zastosowanie 1,2,7,8-diepoksyoctanu powodowało częściowe usieciowanie polimeru w trakcie polimeryzacji. Dodanie eteru allilowoglicydylowego, metakrylanu glicydylu lub chlorku 4-winylobenzylowego prowadziło do zwiększenia czułości polimerów na napromienienie.

Tabela 6. Przykładowa synteza kopolimeru BS6P PO D G<sub>9</sub> do testów medycznych.

Monomer	Stężenie	Czas dodania
Tlenek propylenu	3 (mol/dm <sup>3</sup> )	0
1,2,7,8-Diepoksyoctan (DO)	0,15(mol/dm <sup>3</sup> )	24 h
Glicydol	3 (mol/dm <sup>3</sup> )	144 h

Uzyskany polimer poddano badaniom MRI (Magnetic Resonance Imaging) przed i po napromienianiu. W żelach mierzona była zmiana czasu relaksacji poprzecznej (T<sub>2</sub>) wody związanej. Powinna ona zależeć od zastosowanej dawki promieniowania (0,5-20,0 Greya). Na podstawie zmian czasu relaksacji związanej wody można zbadać stopień usieciowania polimeru.

Najlepsze wyniki, umożliwiające podjęcie próby napromienienia osiągnięto dla próbki BS6P PO D G<sub>9</sub>, w której najpierw poddano polimeryzacji tlenek propylenu, po 120 h dodano glicydol, po dalszych 70 h wprowadzono

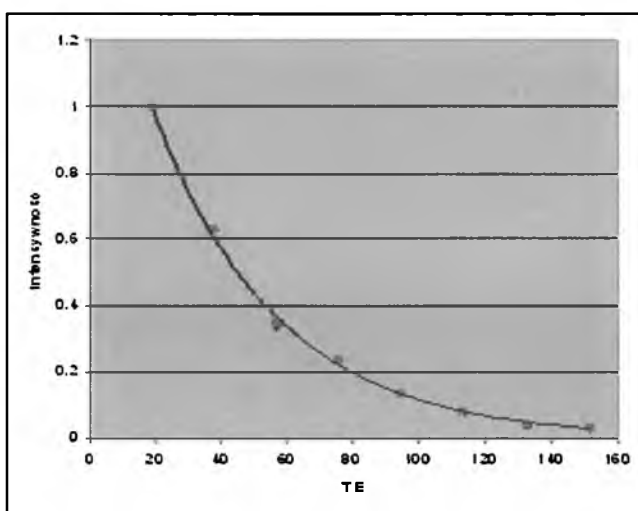
1,2,7,8-diepoksyoktan, a łącznie po 220 h reakcję przerywano przez dodanie metanolu.

Uzyskano usieciowane polimery glicydotu zawierające 0,01%, 0,5%, 1%, 2%, 3% i 5% 1,2,7,8-diepoksyoktanu.

Na rysunku 21 zaprezentowano uzyskane obrazy MRI. Uzyskane wyniki intensywności i czasów echa (TE) zaprezentowano w postaci krzywej (rys. 22).



Rys. 21. Obrazy MRI dla próbki kopolimeru BS6PPODG<sub>9</sub> zbudowanego z merów tlenku propylenu, glicydotu i diepoksyoktanu uzyskanej w sekwencji multi-echo.

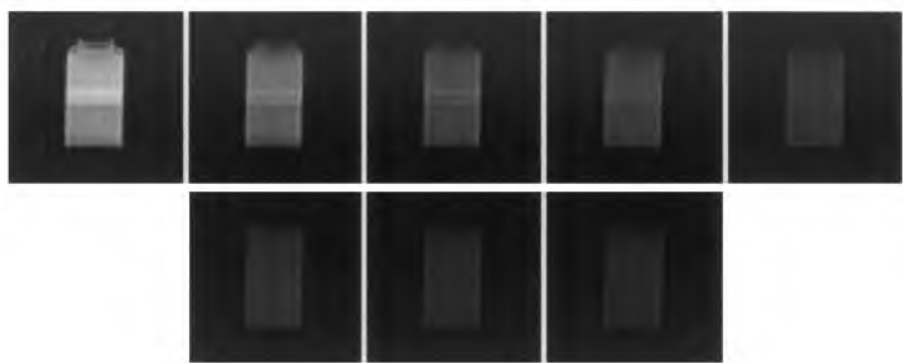


Rys. 22. Zależność znormalizowanej intensywności od czasu TE. Krzywe dla żelu BS6PPODG<sub>9</sub> napromienionego i nienapromienionego nakładają się. Czas T<sub>2</sub> wynosi 38 ms.

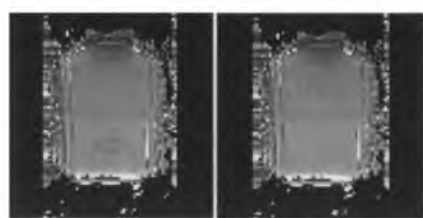
Intensywność sygnału rezonansu magnetycznego w warunkach pełnej relaksacji intensywność sygnału rezonansu magnetycznego jest proporcjonalna do stężenia protonów w próbce. W warunkach niepełnej relaksacji intensywność sygnału zależy od czasów relaksacji poprzecznej i podłużnej. Do napromieniania użyta była wiązka fotonów 6MV.

Niektóre polimery przekazywane do badań na napromienienie posiadały dwie frakcje. Wtedy pomiary przeprowadzane były dla każdej z frakcji osobno.

Zdjęcia MRI dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>5</sub> poniżej prezentują obrazy MR uzyskane za pomocą sekwencji spinowej multiecho (TE = 19, 38, 57, 76, 95, 114, 133, 152 ms, TR = 3000ms) (rys. 23 i 24).



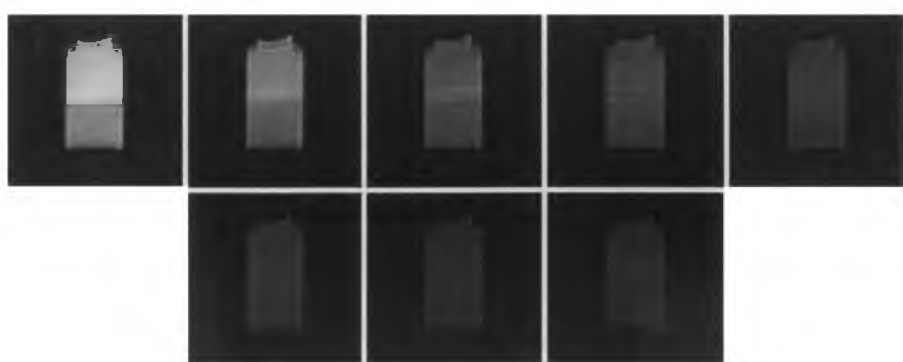
Rys. 23. Zdjęcia MRI dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>5</sub> przed napromienieniem uzyskane za pomocą sekwencji spinowej multiecho.



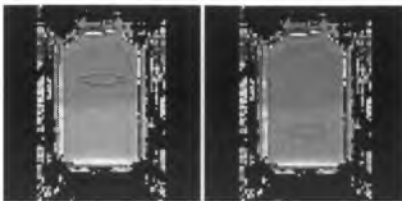
Rys. 24 . Miejsca pomiaru próbki BS6P PO EAL D G<sub>5</sub> przed napromienieniem.

Tabela 7. Zestawienie wartości czasu echa (TE) dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>5</sub> przed napromienieniem.

	min	średnia	max
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> góra	41.032	41.923	42.533
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> dół	50.038	50.038	50.038



Rys. 25. Zdjęcia MRI dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>5</sub> po napromienieniu uzyskane za pomocą sekwencji spinowej multiecho.



Rys. 26 . Miejsca pomiaru próbki BS6P PO EAL D G5 po napromienieniu.

Tabela 8. Zestawienie wartości czasu echa (TE) dla próbki BS6P PO EAL D G5 po napromienieniu.

	min	średnia	max
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> góraż	40.531	41.111	42.03
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> dół	50.038	50.523	51.039

Tabela .9. Zestawienie wartości czasu echa (TE) dla próbki BS6P PO EAL D G5 przed i po napromienieniu.

	min		mean		max	
	przed	po	przed	po	przed	po
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> góraż	41.032	40.531	41.923	41.111	42.533	42.03
BS6P PO EAL D G <sub>5</sub> dół	50.038	50.038	50.038	50.523	50.038	51.039

Tabela. 10. Wyniki uzyskane dla innych próbek.

	min		średnia		max	
	przed	po	przed	po	przed	po
BS6P PO MG D G <sub>2</sub> góraż	35.400	35.437	36.547	36.406	37.779	37.344
BS6P PO MG D G <sub>2</sub> dół	20.750	22.489	24.013	24.827	26.303	26.500
BS6P PO EAL D G <sub>1</sub> góraż	39.013	37.529	39.190	38.212	39.368	38.530
BS6P PO EAL D G <sub>1</sub> dół	31.090	29.023	31.670	29.892	32.335	30.520
BS6P PO EAL D G <sub>2</sub>	20.646	17.514	21.977	20.441	23.000	22.000

Dla polimerów, które uległy podczas napromienienia sieciowaniu nie uzyskano obrazów MRI ze względu na zbyt krótki czas relaksacji poprzecznej. Przykładowy kopolimer, który udało się sieciować to polimer uzyskany w polimeryzacji BS6P PO EAL D G<sub>6</sub> dla którego przedstawiono zdjęcia ukazujące zmianę konsystencji polimeru w wyniku napromienienia.



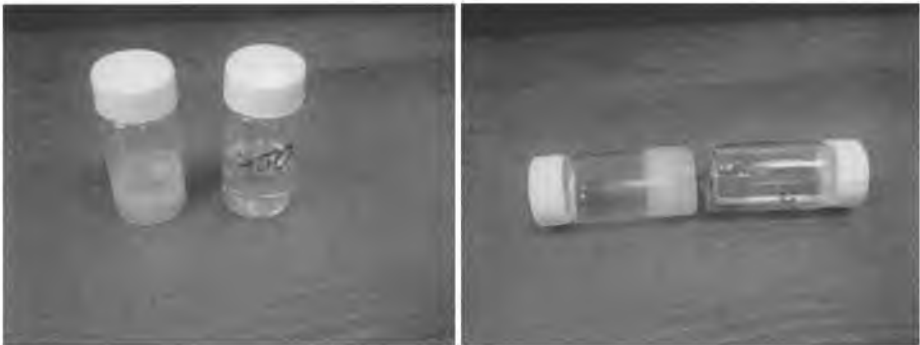
Rys. 27. Zdjęcia MRI dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>6</sub> przed napromienieniem uzyskane za pomocą sekwencji spinowej multiecho.



Rys. 28 . Miejsca pomiaru próbki BS6P PO EAL D G<sub>6</sub> przed napromienieniem.

Tabela 11. Zestawienie wartości czasu echa (TE) dla próbki BS6P PO EAL D G<sub>6</sub> przed napromienieniem.

	min	mean	max	sd
BS6P PO EAL D G <sub>6</sub>	45.034	45.709	46.536	0.37





Rys. 29. Zdjęcia przedstawiające zmianę konsystencji i wyglądu próbki BS6P PO EAL D G<sub>6</sub> przed i po napromienieniu.

W wyniku całkowitej zmiany konsystencji z lejącej na stałą i widoczną zmianę heterogeniczności można wnioskować, że badana próbka podczas naświetlania fotonami uległa sieciowaniu. Próba rozpuszczenia napromienionej próbki wykazała brak rozpuszczalności co także może świadczyć o usieciowaniu kopolimeru.

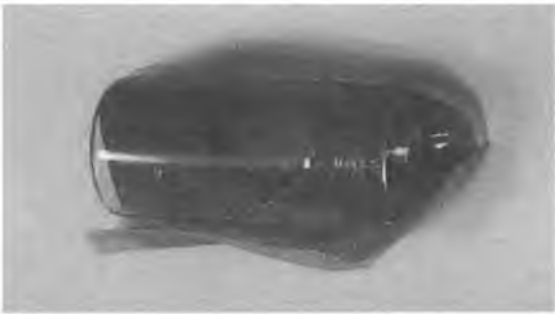
10. MATERIAŁY DO SYNTEZY POLIURETANÓW

Syntezy poli(tlenku propylenu) powtórzono w powiększonej skali ze względu na potencjalne możliwości aplikacyjne. W tabeli 12 przedstawiono ilości używanych reagentów. Z każdej reakcji uzyskiwano od 400 cm<sup>3</sup> do 600 cm<sup>3</sup> oczyszczonego i osuszonego polioliu. W trakcie badań opracowano nową metodę oczyszczania polimerów tlenku propylenu uzyskiwanych w powiększonej skali.

Tab. 12. Przykładowe ilości używanych reagentów w syntezie w skali powiększonej.

REAGENTY	GWIAZDA 3-RAMIENNA	GWIAZDA 6-RAMIENNA
Wodorek potasu	4 g [0,1M]	
Eter 18-korona-6	80 g [0,3M]	52,8 g [0,1M]
Glicydol	7 cm <sup>3</sup> [0,1M]	
Tetrahydrofuran	400 cm <sup>3</sup> [0,1M]	
Tlenek propylenu	560 cm <sup>3</sup> [8M]	

Z uwagi na liczbę grup hydroksylowych powyżej dwóch należało się spodziewać powstania poliuretanu usieciowanego, to znaczy produktu sztywnego i twardego. Otrzymany materiał miał jednak nieoczekiwanie postać częściowo usieciowanego żelu. Postać uzyskanych poliuretanów uniemożliwiała wykonanie badań wytrzymałościowych.



Rys. 30. Postać poliuretanu uzyskanego w reakcji polimeryzacji z polimerem BSW6PPO<sub>2</sub>.

Dlatego w dalszych badaniach przeprowadzono serię syntez poliuretanów wykorzystując gwiazdzisty poli(tlenek propylenu) jako dodatek modyfikujący w mieszaninach z klasycznymi liniowymi polieterami.



Najpierw otrzymano poliuretan wzorcowy, w którym jako dodatek stosowany był fosforan (V) tris(2-chloropropylenowy) (TCPP) lub ftalan diizononylu (DINP). Następnie jako dodatek zastosowano poliol testowy (poli(tlenek propylenu) 3- lub 6-ramienny) uzyskując poliuretan testowy.

Tabela 13. Liczba hydroksylowa i zawartość wody w dodatkach modyfikujących klasyczny poliuretan.

		BSW3 PPO <sub>2</sub>	gliceryna	M111
Liczba hydroksylowa		29-30	1827,6	27-29
Zawartość wody	%	0,04-0,05	0,06	0,03

TCPP – fosforan(V) tris(2-chloropropylenowy)  
DINP – ftalan diizononylu  
M111 – klasyczny poliol

Tabela 14. Badania wytrzymałościowe poliuretanów modyfikowanych dodatkami a) TCCP; b) DINP i c) BSW3 PPO<sub>2</sub>.

- a) Poliuretan wzorcowy I  
TCPP/Gliceryna (1,6% gliceryny w TCPP);  
liczba hydroksylowa mieszanki – 29,24

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	83,25	64,75	46,25	27,75	9,25
TCPP/gliceryna	0,00	9,25	27,75	46,25	64,75	83,25
Indeks NCO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
LOH	120,3			120,5		
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	1,97	1,76	1,51	0,67	0,43
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	45,7	42,1	36,9	20,5	13,4

- b) Poliuretan wzorcowy II  
DINP/Gliceryna (1,6% gliceryny w DINP);  
liczba hydroksylowa mieszanki– 29,24

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	83,25	64,75	46,25	27,75	9,25
DINP/gliceryna	0,00	9,25	27,75	46,25	64,75	83,25
Indeks NCO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
LOH	120,3			120,5		
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	2,25	2,38	1,64	0,68	-
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	33,1	37,3	29,0	16,7	-

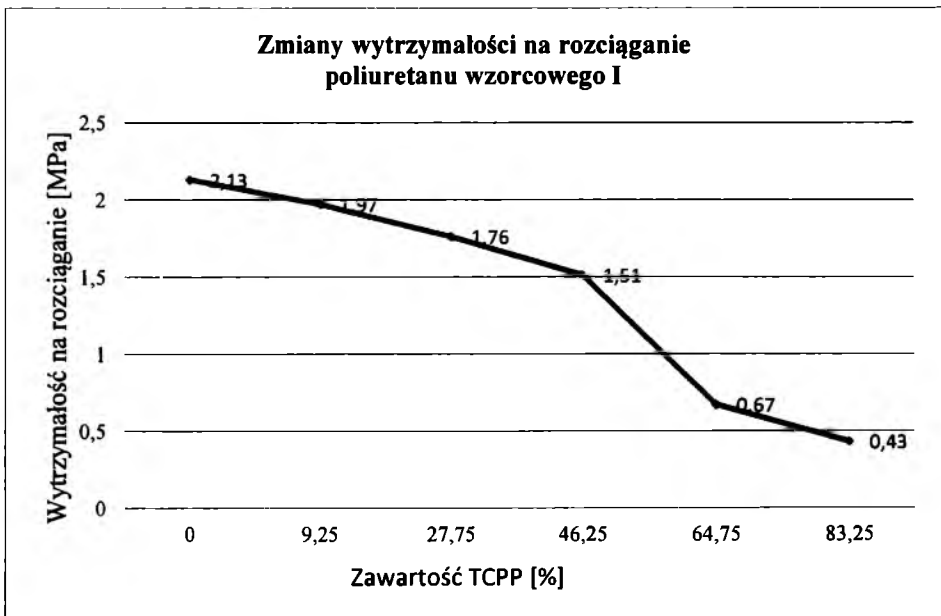
c) Poliuretan testowy I  
BSW3 PPO<sub>2</sub>;  
liczba hydroksylowa – 29-30

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	83,25	64,75	46,25	27,75	9,25
BSW3 PPO2	0,00	9,25	27,75	46,25	64,75	83,25
Indeks NCO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
LOH	120,3			120,8		
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	1,75	1,58	0,94	0,11	-
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	47,9	38,6	38,8	25,3	-

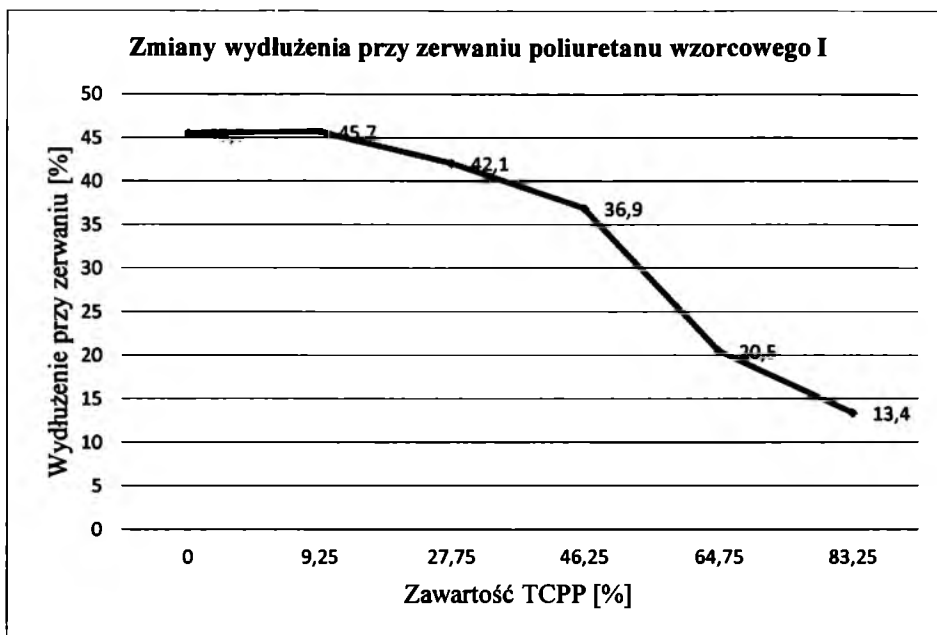


Rys. 31. Kształtki do badań wytrzymałościowych; poliuretan testowy I.

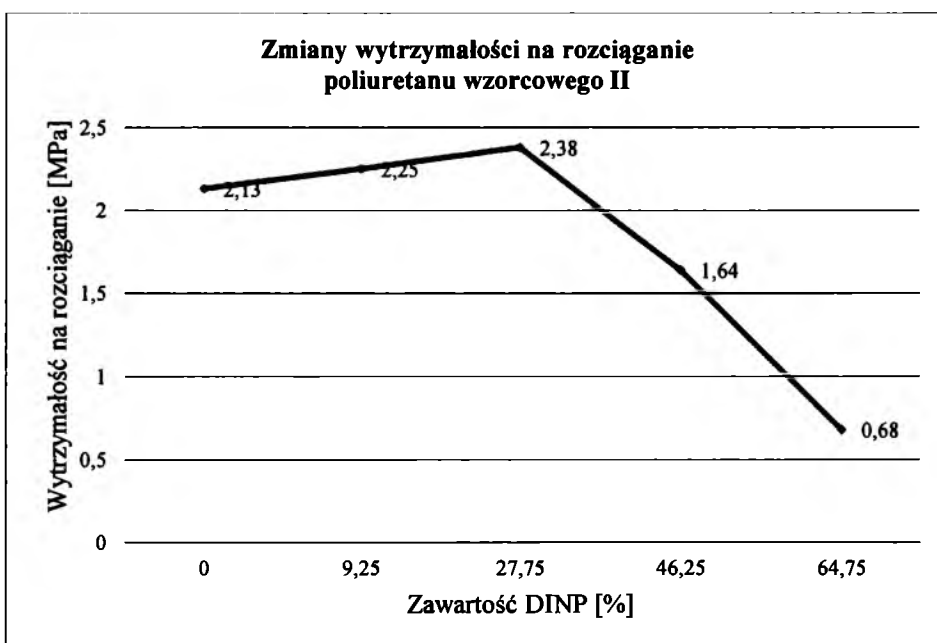
Badania wytrzymałościowe dla zobrazowania zostały przedstawione także w formie wykresów zmiany wytrzymałości na rozciąganie zależne od stosunku procentowej zawartości zawartości M111 i dodatku modyfikującego oraz zmiany wydłużenia przy zerwaniu zależne od stosunku procentowej zawartości zawartości M111 i dodatku modyfikującego oraz od rodzaju dodatku.



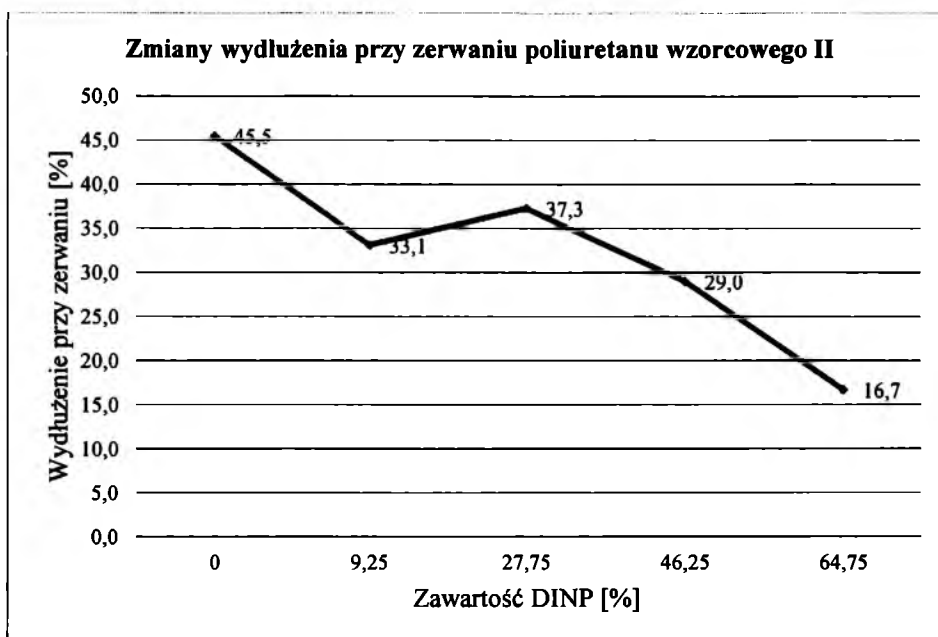
Wykres 2. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu wzorcowego I.



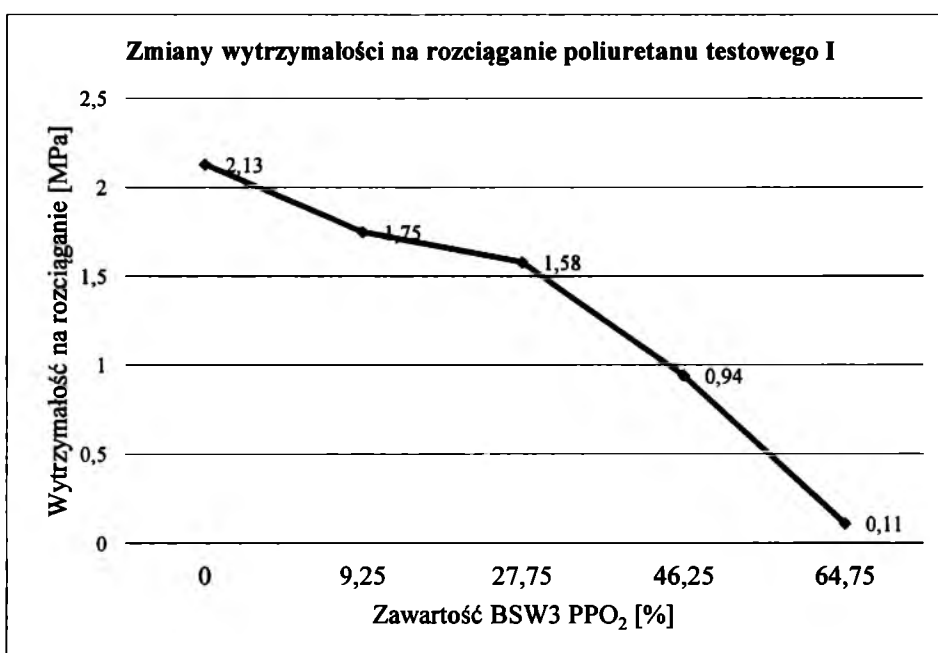
Wykres 3. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu wzorcowego I.



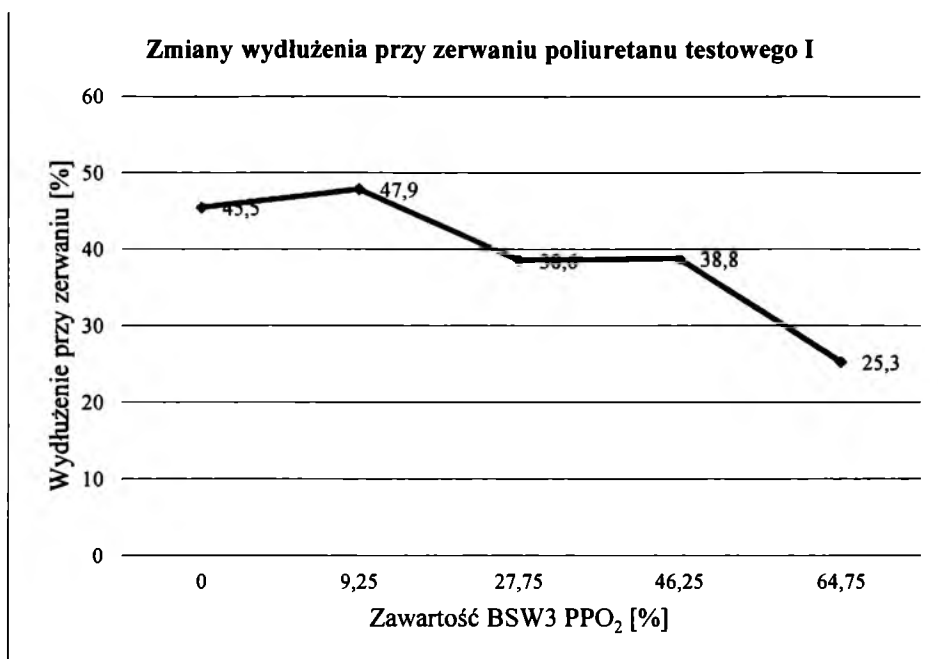
Wykres 4. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu wzorcowego II.



Wykres 5. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu wzorcowego II.



Wykres 6. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu testowego I.



Wykres 7. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu testowego I.

Tabela 15. Liczba hydroksylowa i zawartość wody w polimerze BSW3 PPO<sub>3</sub>.

BSW3 PPO <sub>3</sub>		
Liczba hydroksylowa		31-33
Zawartość wody	%	0,09-0,10

Tabela 16. Badania wytrzymałościowe poliuretanu testowego II modyfikowanego dodatkiem BSW3 PPO<sub>3</sub>.

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	-	-	46,25	-	0,00
Poliol testowy	0,00	-	-	46,25	-	92,50
Indeks NCO	1,1	-	-	1,1	-	1,1
LOH	120,3	-	-	122,2	-	124,1
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	-	-	1,36	-	Brak żelowania
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	-	-	39,5	-	13,4

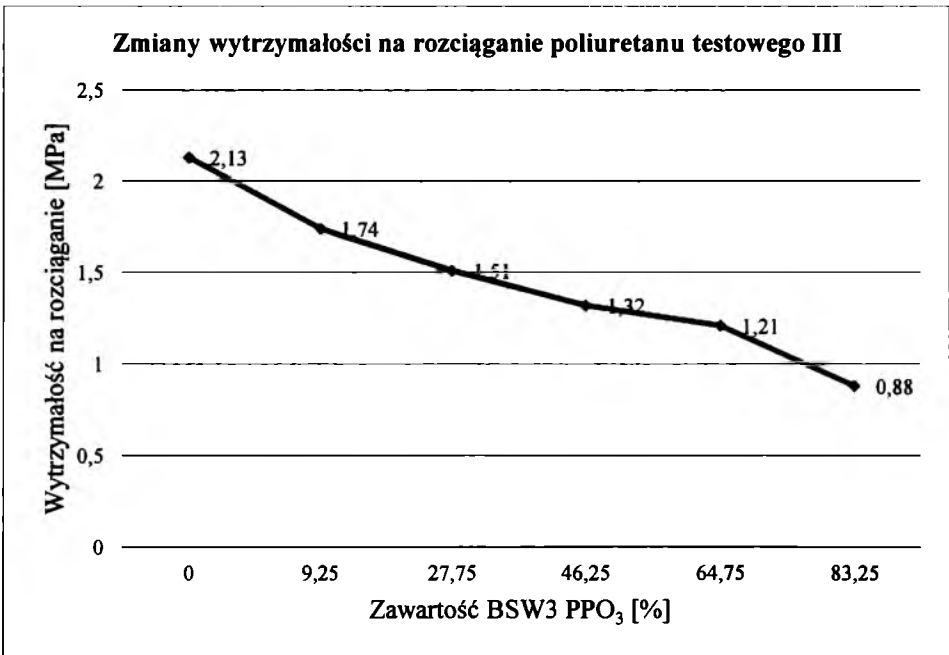
Porównując wyniki dwóch ostatnich poliuretanów modyfikowanych poliolem trzymiennym zauważyć można wpływ zawartości wody na zdolności żelowania poliuretanu. Poliuretan testowy 1 udało się uzyskać w sześciu różnych stosunkach BSW3 PPO<sub>2</sub> z M111 i przeprowadzić badania wytrzymałościowe. Co nie udało się dla poliuretanu testowego 2 gdzie wykorzystany BSW3 PPO<sub>3</sub> zawierał 0,09-0,10 % wody.

Tabela 17. Liczba hydroksylowa i zawartość wody w BSW6 PPO<sub>3</sub>.

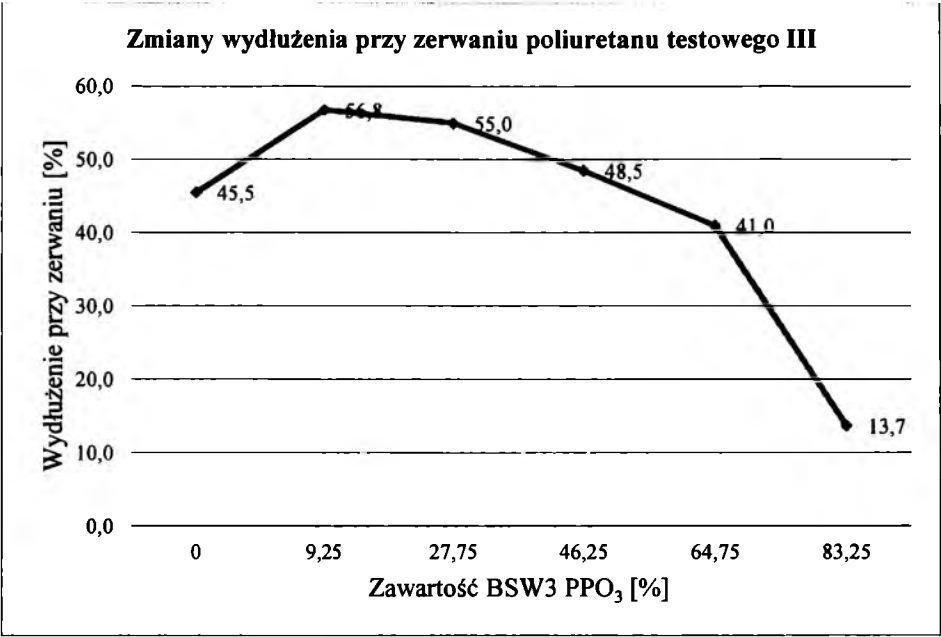
BSW6 PPO <sub>3</sub>		
Liczba hydroksylowa		31,5-33,8
Zawartość wody	%	0,03

Tabela 18. Badania wytrzymałościowe poliuretanu testowego III modyfikowanego dodatkiem BSW6 PPO<sub>3</sub>.

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	83,25	64,75	46,25	27,75	9,25
Poliol testowy	0,00	9,25	27,75	46,25	64,75	83,25
Indeks NCO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	1,74	1,51	1,32	1,21	0,88
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	56,8	55,0	48,5	41,0	13,7



Wykres 8. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu testowego III.



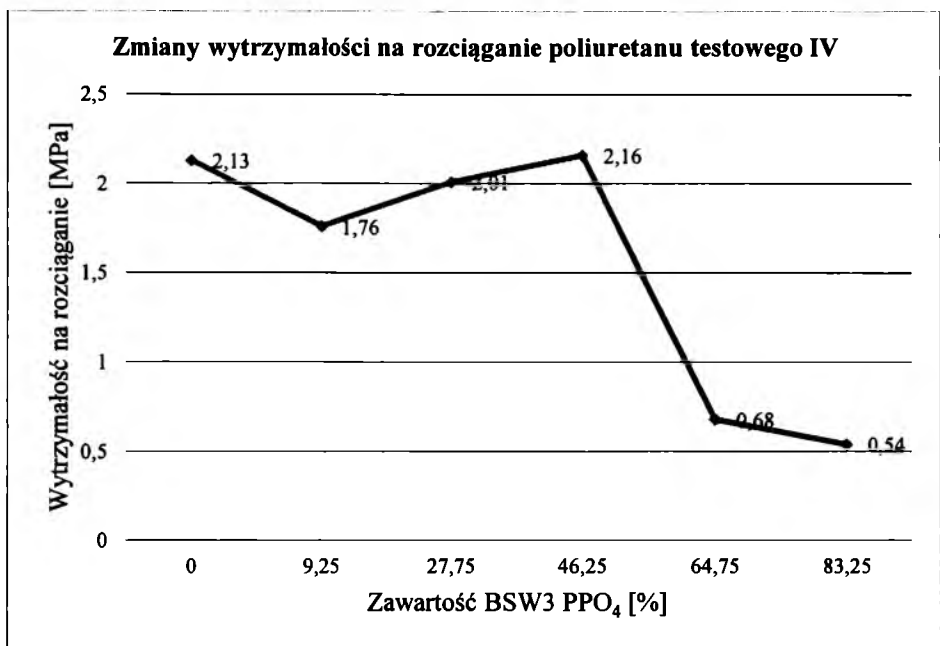
Wykres 9. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu testowego III.

Tabela 19. Liczba hydroksylowa i zawartość wody w BSW6PPO<sub>4</sub>.

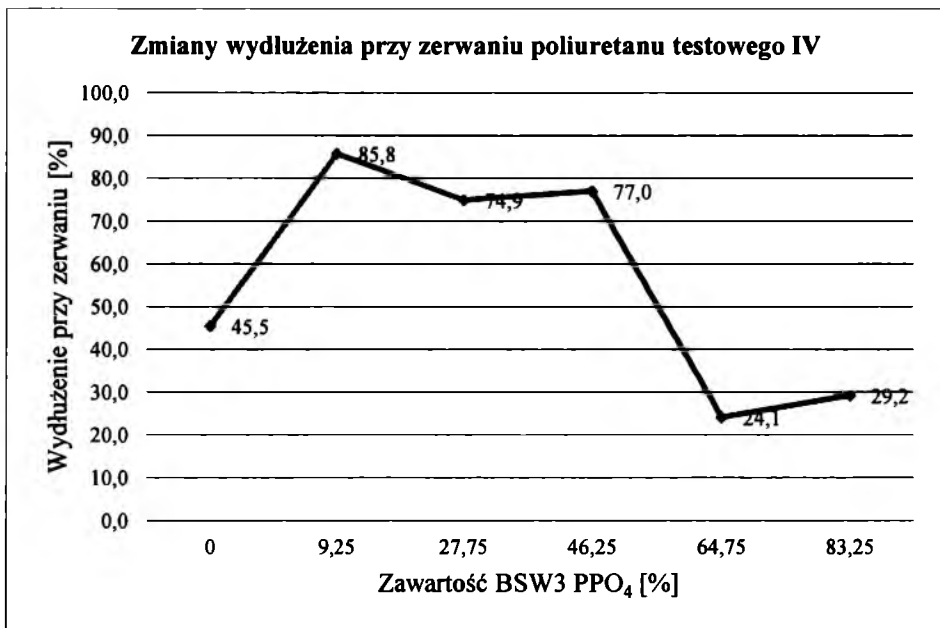
BSW6PPO <sub>4</sub>		
Liczba hydroksylowa		30,5-31,6
Zawartość wody	%	0,06

Tabela 20. Badania wytrzymałościowe poliuretanu testowego IV modyfikowanego dodatkiem BSW6PPO<sub>4</sub>.

Zawartość w %	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	10/90
M111	92,50	83,25	64,75	46,25	27,75	9,25
BSW6PPO <sub>4</sub>	0,00	9,25	27,75	46,25	64,75	83,25
Indeks NCO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	2,13	1,76	2,01	2,16	0,68	0,54
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	45,5	85,8	74,9	77,0	24,1	29,2



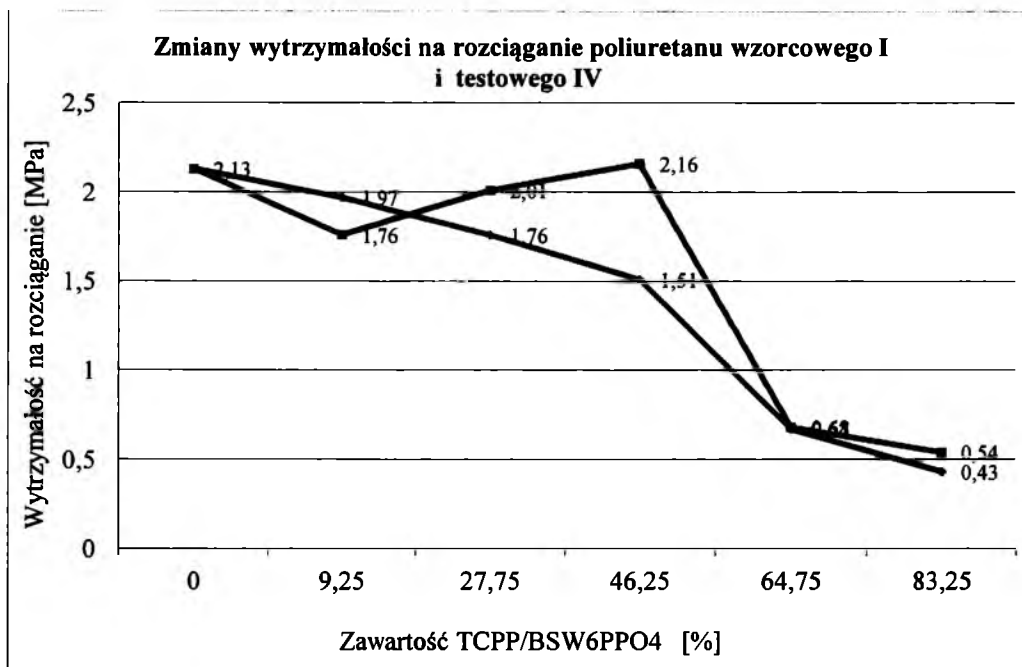
Wykres 10. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu testowego IV.



Wykres 11. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu testowego IV.

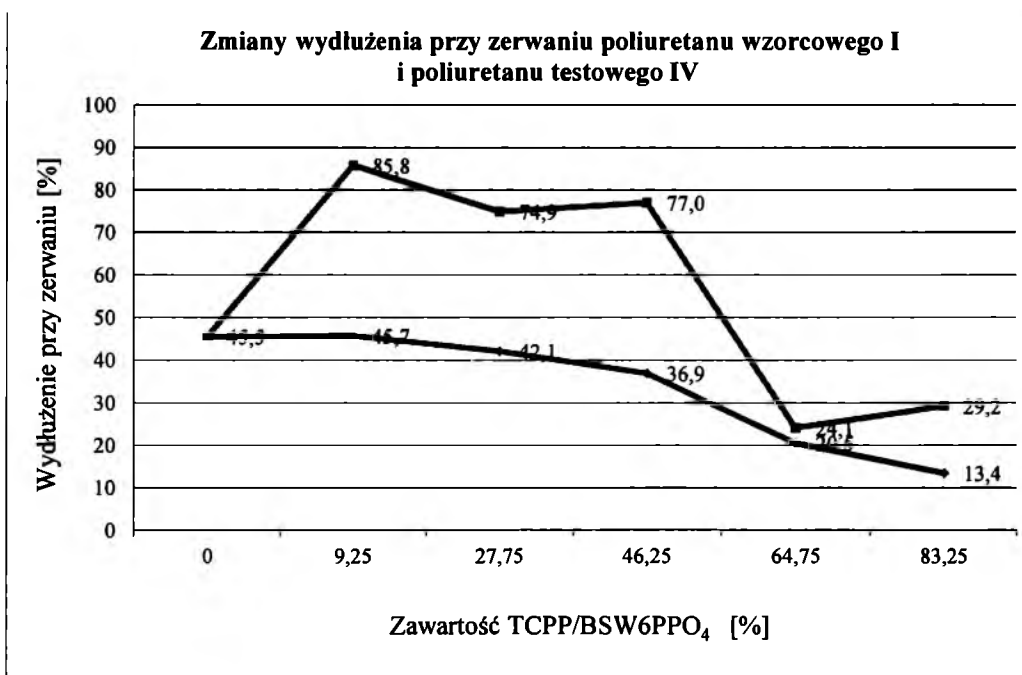
Poliuretan testowy IV posiada prawie dwukrotnie wyższe wydłużenie przy zerwaniu przy niezmięnionej wytrzymałości na rozciąganie. Dla porównania zestawiono wykresy tych zmian dla poliuretanu wzorcowego I i poliuretanu testowego IV na jednym wykresie (wykresy 11 i 12).





linia niebieska - poliuretan wzorcowy I; linia czerwona - poliuretan testowy IV

Wykres 12. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie poliuretanu wzorcowego I i poliuretanu testowego IV.



linia niebieska - poliuretan wzorcowy I; linia czerwona - poliuretan testowy IV

Wykres 13. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu poliuretanu wzorcowego I i poliuretanu testowego IV.

Dobre wyniki dla poliuretanu testowego IV tłumaczyć można wykorzystaniem podczas syntezy BSW6 PPO<sub>4</sub> eteru 18-korona-6 osuszonego metodą z wykorzystaniem acetonitrylu i sposobem prowadzenia reakcji.

## **VII. WNIOSKI**

1. Uzyskano gwiaździste polimery tlenku propylenu i glicydotu oraz kopolimery glicydotu z tlenkiem propylenu i dodatkami innych reagentów.
2. Synteza kopolimerów glicydotu i tlenku propylenu z dodatkiem 1,2,7,8-diepoksyoktanu umożliwiła podjęcie testów medycznych.
3. Analiza przy pomocy rezonansu magnetycznego MRI umożliwiła zarejestrowanie obrazu próbki.
4. Przeprowadzono pozytywne próby sieciowania polimeru poprzez napromienienie.
5. Wykonano syntezy wielkolaboratoryjne poli(tlenku propylenu), który został wykorzystany do otrzymania poliuretanu.
6. Opracowano nową metodę oczyszczania prepolimerów do syntezy poliuretanów.
7. Otrzymano poliuretan charakteryzujący się zwiększonym wydłużeniem względnym przy jednoczesnej wysokiej wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do poliuretanu referencyjnego.

**VIII. LITERATURA**

- [1] L.E. St. Pierre, C.C. Price; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3374
- [2] E.C. Steiner, R.R. Pelletier, R.D. Trucks; *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 4678
- [3] B. Morejko, A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, B. Piekarnik, T. Niedziela, B. Trzebicka; *React. Funct. Polym.*, **2007**, 67, 669
- [4] L.J. Schreiner; *Journal of Physics, Conference Series* **2004**, 3, 9
- [5] M.J. Maryanski, J.C. Gore, R.P. Kennan, R.J. Schulz; *Magnetic Resonance Imaging*, **1993**, 11, 253
- [6] M.J. Maryansky, G.S. Ibbott, P. Eastman, R.J. Schulz, J.C. Gore; *Medical Physics*, **1996**, 23, 699
- [7] D. Hosler, S.L. Burkett and M.J. Tarkanian, (1999). "Prehistoric polymers: Rubber processing in ancient Mesoamerica," *Science*, 284 (5422), pp. 1988
- [8] P. Kubisa w. *Chemia polimerów*, praca zbiorowa. red. Z. Florjańczyk, S. Penczek, Warszawa, Politechnika Warszawska, **1995**, t. 1, rozdz. 7
- [9] S. Penczek, P. Kubisa w: *Ring opening polymerization*, red. D.J. Brunelle, Hanser Publishers Monachium **1993**, rozdz. 2
- [10] D. Holter, A. Burgath, H. Frey; *Acta Polym.*, **1997**, 48, 30
- [11] S. Boileau, [w:] *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 3: Chain Polymerization I, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (red.), Pergamon Press, Oxford (1989) 467
- [12] S. Peleshanko, J. Jeong, V. V. Shevchenko, K. L. Genson, Yu. Pikus, S. Petrash, V. V. Tsukruk; *Macromolecules*, **2004**, 37, 7497
- [13] A.M. Muzafarov, E.A. Rebrov, V.S. Papkov; *Usp. Khim.*, **1991**, 60, 1596 [*Russ. Chem. Rev.*, **1991**, 60, 807]
- [14] M.N. Bochkarev, M.A. Katkova; *Usp. Khim.*, **1995**, 64, 1106 [*Russ. Chem. Rev.*, **1995**, 64, 1035]
- [15] J.P. Majoral, A.M. Caminade; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 845
- [16] M.A. Hearshaw, J.R. Moss; *Chem. Commun.*, **1999**, 1
- [17] A. Archut, F. Vögtle; *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 233
- [18] H.F. Chow, T. K.K. Mong, M.F. Nongrum, C.W. Wan; *Tetrahedron*, **1998**, 54, 8543
- [19] C. Gorman; *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 295
- [20] H.W.I. Peerlings, E.W. Meijer; *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, 1563
- [21] G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski; *J. Mol. Catal. A.*, **1999**, 146, 317
- [22] F.J. Stoddart, T. Welton; *Polyhedron*, **1999**, 18, 3575

- [23] M. Fischer, F. Vögtle; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 884
- [24] I. Cuadrado, M. Morán, C.M. Casado, B. Alonso, J. Losada; *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195, 395
- [25] E.W. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle; *Synthesis* **1978**, 155, 153
- [26] A.W. Bosman, H.M. Janssen, E.W. Meijer; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665
- [27] G.R. Newkome, Z. Yao, G.R. Baker, V.K. Gupta; *J. Org. Chem.*, **1985**, 11, 50
- [28] E. Buhleier, W. Wehner, F. Voegtler; *Synthesis*, **1978**, 55
- [29] J.M.J. Frechet, Y. Jiang, C.J. Hawker, A.E. Philippides; Preprints of the IUPAC; C.J. Hawker, J.M.J. Frechet; *JACS* **1990**, 112, 7638
- [30] D.A. Tomalia, J.R. Ewald, M.J. Hall, S.J. Martin, P.B. Smith; Preprints of the 1st SpSJ International Polymer Conference, *Soc Of Polym. Sci, Japan, Kyoto*, **1984**, 65
- [31] D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewalo, M. Hall, G. Kallos, R S.Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith; *Polym. J., Tokyo*, **1985**, 17, 117
- [32] M. Maciejewski; *Macromol. Sci. A-Chem*, **1982**, 17, 689
- [33] P.G. de Gennes, H.J. Heveret; *J. Physique-Lett. (Paris)*, **1983**, 44, 351
- [34] M. Osawa, H. Sonoki, M. Hoshino, Y. Wakatsuki; *Chem. Lett.*, **1998**, 1081
- [35] M. Osawa, M. Hoshino, S. Horiuchi, Y. Wakatsuki; *Organometallics*, **1999**, 18, 112
- [36] V. Enkelmann, U.M. Wiesler, A.J. Berresheim, K. Müllen; *Chemistry - A European Journal*, **2002**, 8, 3858
- [37] X.Q. Hang, X.L. Wang, S.-W. Huang, R.X. Zhuo, Z.L. Liu, H.Q. Mao, K.W. Leong; *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 341
- [38] M.X. Tang, C.T. Redemann, F.C. Szoka Jr; *Bioconjugate Chem.*, **1996**, 7, 703
- [39] G. Pan, Y. Lemmouchi, E.O. Akala; *J. of Bioact. And Compatible Polym*, **2005**, 20, 113
- [40] H. Yang, S.T. Lopina, L.P. DiPersio, S.P. Schmidt; *J. Mat. Sci.:Materials In Medicine*, **2008**, 19, 1991
- [41] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, G.R. Baker, A.L. Johnson, R.K. Behera; *Angew. Chem. Int. Ed. Engi.*, **1991**, 30, 1176

- [42] C. Kojima, K. Kono, K. Maruyama, T. Takagishi; *Bioconjug. Chem.*, **2000**, 11, 910
- [43] D. Bhadra, S. Bhadra, S. Jain, N.K. Jain; *Int. J. Pharm.*, **2003**, 257, 111
- [44] M.T. Morgan, Y. Nakanishi, D.J. Kroll, A.P. Griset, M.A. Carnahan, M. Wathier, N.H. Oberlies, G. Manikumar, M.C. Wani, M.W. Grinstaff; *Cancer Res.*, **2006**, 66, 11913
- [45] J.P. Tam; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1988**, 85, 5409
- [46] J.P. Brand, C. Barin, M.H. van Regenmortel, S. Muller; *J. Immunol. Meth.*, **1992**, 156, 255
- [47] G. Łapienis, S. Penczek; *Macromolecules*, **2000**, 33, 6630
- [48] H. Xie, C. J. Xia; *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 2543
- [49] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3747
- [50] N.J. Hadjichristidis; *Polym Sci, Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 857
- [51] M. Pitsikalis, S. Sioula, S. Pispas, N. Hadjichristidis, D.C. Cook, J. Li, et al.; *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4337
- [52] C. Tsitsilianis, P. Chaumont, P. Rempp; *Macromol. Chem.*, **1990**, 91, 2319
- [53] C. Tsitsilianis, D. Voulgaris; *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 997
- [54] C. Tsitsilianis, D. Voulgaris, M. Štěpánek, K. Podhájecká, K. Procházka, Z. Tuzar, et al.; *Langmuir*, **2000**, 16, 6868
- [55] K.Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *Macromolecules*, **2002**, 35, 1493
- [56] K.Y. Baek, M. Kamigaito, M. Sawamoto; *J Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 633
- [57] A. Guo, G.J. Liu, J. Tao; *Macromolecules*, **1996**, 29, 2487
- [58] A.S. Kastens,[w:] Polyethers, Gaylord N.G. (red.), Interscience, New York **1963**, 169
- [59] S. Inoue, T. Aida, [w:] Ring-Opening Polymerization, K.J. Ivin, T. Saegusa (red.) Vol. 1, Elsevier, London **1984**, 185
- [60] A. Oku, M. Okano, R. Oda; *Bull. Chem.Soc. Japan*, **1964**, 37, 570
- [61] D.J. Wordfold, A.M. Eastham; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 897; *ibid.*, **1957**, 79, 900
- [62] G.A. Latremouille, G.T. Merrall, A.M. Eastham, *ibid.*, **1960**, 82, 120



- [63] S. Kondo, L.P. Blanchard; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1969**, 7, 621
- [64] J. Dale, K. Daasvatn, T. Gronneberg; *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 873
- [65] T.V. Grinevich, A.N. Shupik, G.V. Korovina, S.G. Entelis; *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1980**, 22, 1576
- [66] A. Stolarzewicz; *Makromol. Chem.*, **1983**, 184, 1577
- [67] Y. Kawakami, A. Ogawa, Y. Yamashita; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1997**, 17, 3785
- [68] L. Kuntz, M.T. Melchior; *ibid.*, **1969**, 7, 1959
- [69] W.M. Pasika, S.P. Chen; *ibid.*, **1970**, 8, 577;
- [70] S. Malhotra, A. Leborgne, L.P. Blancherd; *ibid.*, **1978**, 16, 561
- [71] J.G. Pritchard, F. A. Long; *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2667
- [72] Y. Yamashita, K. Iwao, K. Ito; *J. Polym. Sci., Polymer Lett.*, **1979**, 17, 1
- [73] K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita; *Polym. J.*, **1979**, 11, 171
- [74] I.M. Robinson, G. Pruckmayr; *Macromolecules*, **1979**, 12, 1043
- [75] T. Seagusa, S. Kobayashi; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1976**, 56, 241
- [76] Z. Jedliński, H. Frommelt, J. Rübner, A. Stolarzewicz, G. Neumann, W. Pradellok; *pat. Pol.* 101216 (19.07.1979)
- [77] A. Noshay, C.C. Price; *J. Polym. Sci.*, **1959**, 34, 165
- [78] R. Sakata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukaw; *Makromol. Chem.*, **1960**, 40, 64
- [79] R.O. Colclough, G. Gee, A.H. Jagger; *J. Polym. Sci.*, **1960**, 48, 273
- [80] S. Kambara, A. Takahashi; *Makromol. Chem.*, **1963**, 63, 89
- [81] T.G. Gibb, R.A. Clendinning, W.D. Niegish; *J. Polym. Sci. A.*, **1966**, 4, 917
- [82] Z. Jedliński, M. Bero, P. Szewczyk, A. Dworak; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1981**, 19, 749
- [83] Z. Jedliński, A. Dworak, M. Bero; *Makromol. Chem.*, **1979**, 180, 949
- [84] M. Bero; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1982**, 20, 191
- [85] M. Bero, M. Danielewicz, J. Kasperczyk, F. Piechowiak, M. Rybczyk, A. Stolarzewicz, Z. Jedliński; *Acta Polymer.*, **1985**, 36, 243
- [86] N. Ueyama, T. Araki, H. Tani; *Macromolecules*, **1974**, 7, 153
- [87] T. Tsuruta; *J. Polym. Sci., Part D*, **1972**, 6, 179
- [88] F.M. Rabagliati, F. Lopez-Carrasquero; *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 1061
- [89] F.M. Rabagliati, J.M. Contreras; *ibid.*, **1987**, 23, 63

- [90] M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta; *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 2337; *ibid*, **1981**, 182, 501
- [91] T. Tsuruta; *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **1986**, 6, 23
- [92] W. Kuran, T. Listoś; *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 401
- [93] T. Listoś, W. Kuran, R. Siwiec; *Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **1995**, A32, 393
- [94] S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa; *ibid.*, **1962**, 53, 215
- [95] T. Tsuruta, S. Inoue, N. Yoshida, J. Furukawa; *ibid.*, **1963**, 55, 230
- [96] C.L. Jun, A. Leborgne, N. Spassky; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1986**, 74, 31
- [97] N. Takeda, S. Inoue; *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 1377
- [98] S. Inoue, T. Aida; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1986**, 6, 217
- [99] S. Inoue; *ibid.*, **1986**, 3, 295
- [100] S. Inoue, T. Aida, H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki; *ibid.*, **1994**, 88, 117
- [101] V. Vincens, A. Leborgne, N. Spassky; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1989**, 10, 623
- [102] A. Leborgne, V. Vincens, M. Jouglard, N. Spassky; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 73, 37
- [103] J. Milgram; *pat. USA* 3,278,457 (11.09.1966)
- [104] J. Kuyper, G. Boxhoorn; *J. Catalysis*, **1987**, 105, 163
- [105] praca zbiorowa, red. G Oertel, Polyurethane Handbook, 2 wyd., Munich Carl Hanser Verlag **1994**
- [106] T. Izukawa, T. Kunihiro, A. Nishikawa (Eds.); *M.C.I. US Patent* 5,916,994, **1999**
- [107] K.L. Gosa, V. Uricanu; *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **2002**, 257, 197
- [108] Z.Q. Zhang, G.Y. Xu, F. Wang, S.L. Dong, Y. Li; *J. Colloid. Interface Sci.*, **2004**, 64, 277
- [109] A. de Lucas, L. Rodriguez, M. Perez-Collado, P. Sanchez; *Polym. Int.*, **2002**, 1041, 51
- [110] A. de Lucas, L. Rodriguez, M. Perez-Collado, P. Sanchez, J.F. Rodriguez; *Polym. Int.*, **2002**, 1066, 51

- [111] A.M. Mathur, B. Drescher, A.B. Scranton, J. Klier; *Nature*, **1998**, 392, 367
- [112] B. Jeong, Y.H. Bae, D.S. Lee, S.W. Kim; *Nature*, **1997**, 860, 388
- [113] A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, G.N. Arkhipovich, K.S. Kazanskii; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1989**, 10, 131
- [114] H. Janeczek, Z. Jedliński; *Pol. J. Appl. Chem.*, **1997**, 46, 377; *Chem. Abstr.* **1998**, 129, 135937p
- [115] Z. Jedliński; *Makromol. Symp.*, **1998**, 134, 51
- [116] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker; *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 8990
- [117] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, D. Neugebauer; *Macromol. Symp.*, **2002**, 184, 32
- [118] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, D. Neugebauer, B. Morejko-Buż; *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 1065
- [119] D.M. Simons, J.J. Verbanc; *J. Polym. Sci.*, **1960**, 44, 303
- [120] A. Stolarzewicz: Metody syntezy polimerów i ich charakterystyka. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice **2005**
- [121] A. Stolarzewicz, B. Morejko-Buż, Z. Grobelny, W. Pisarski; *React. Funct. Polym.*, **2005**, 65, 259
- [122] S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, R. Szymański; w „Cationic Polymerization and Related Processes” (red. E.J. Goethals), Academic Press, NowyJork **1984**, str.139
- [123] E.J. Vandenberg; w „Coordination Polymerization” (red. C.C. Price, E.J. Vandenberg), Plenum Press, NowyJork **1981**, str 34
- [124] A. Houet, M. Sepulchre, N. Spassky; *Eur. Polym. J.*, **1983**, 19, 12
- [125] D. Taton, A Le Borgne, M. Sepulchre, N. Spassky; *Makromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 139
- [126] S.R. Sandler, F. R. Berg; *J. Polym. Sci. A1*, **1966**, 4, 1253
- [127] E.J. Vandenberg; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, **1985**, 23, 915
- [128] E.J. Goethals, R.R. De Clercq, H.C. De Clercq, P.J. Hartmann; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 47, 151
- [129] R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak; *Macromolecules*, **1994**, 27, 320

- [130] T. Biedroń, R. Szymański, P. Kubisa, S. Penczek; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1990**, 32, 155
- [131] K. Brzezińska, R. Szymański, P. Kubisa, S. Penczek; *Makromol. Chem. RapidCommun.*, **1986**, 7 1
- [132] T. Biedroń, R. Szymański, P. Kubisa, S. Penczek; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1990**, 32, 155
- [133] A. Dworak, W. Wałach, B. Trzebicka; *Makromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 1963
- [134] A. Dworak, B. Trzebicka, W. Wałach, A. Utrata; *Polimery*, **2003**, 48, 484
- [135] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mullhaupt; *Macromolecules*, **1999**, 32, 4240
- [136] A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey; *Macromolecules*, **2000**, 33, 309
- [137] A. Sunder, H. Frey, R. Mullhaupt; *Polym. Mater.Sci. Eng.*, **1999**, 80, 203
- [138] A. Sunder, R. Mullhaupt, R. Hagg, H. Frey; *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 235
- [139] A. Dworak, I. Panchev, B. Trzebicka, W. Wałach; *Polym. Bull*, **1998**, 40, 461
- [140] A. Fitton, J. Hill, D. Jane, R. Miller; *Synthesis*, **1987**, 1140
- [141] T. Basińska, S. Słomkowski, A. Dworak, I. Panchev, M. Chehimi; *Coll. Polym. Sci.*, **2001**, 279, 916
- [142] T. Basińska; *e-polymers*, **2002**, 11
- [143] K. Kałużyński, J. Pretula, G. Łapienis, M. Basko, Z. Bartczak, A. Dworak, S. Penczek; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **2001**, 39, 955
- [144] S.E. Striba, H. Kautz, H. Frey; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9698
- [145] Ph. Dimitrov, E. Hasan, S. Rangelov, B. Trzebicka, A. Dworak, Ch. B. Tsvetanov; *Polymer*, **2002**, 43, 7171
- [146] G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle; "Dendritic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, Niemcy **1996**
- [147] M. Bednarek; *Polimery*, **2003**, 48, 161
- [148] A. T. Royappa, N. Dalal, M.W. Giese; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 2290
- [149] O. Bayer; *Angew. Chem.*, **1947**, A59, 257

- [150] Woods G.: „The ICI Polyurethanes Book”, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane **1987**
- [151] Z. Wirpsza; „Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications”, Ellis Horwood, New York **1993**
- [152] Praca zbiorowa: „The Polyurethanes Book” (red. Randall D., Lee S.), J. Wiley & Sons, Ltd. **2002**
- [153] W. Olczyk; „Poliuretany”, WNT, Warszawa **1968**
- [154] J.H. Saunders, K.C. Frisch; „Polyurethanes”, tłum. ros. *Izd. Chimia*, **1968**
- [155] J.H. Saunders, K.C. Frisch; „Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I. Chemistry”, Kriger Publ. Co., Malabar FL **1983**
- [156] Z. Wirpsza: „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa **1991**
- [157] P. Król; *Prog.Mater. Sci.*, **2007**, 52, 915
- [158] P. Król; „Linear Polyurethanes”, Kroninklijke Brill NV Leiden, The Netherlands **2008**
- [159] P. Król; *Polimery*, **2009**, 7-8, 487
- [160] *Pat. PRL100*, **1975**, 366
- [161] H. Szewczyk, E. Dziwiński, P. Król; *J. Chrom.*, **1988**, 446, 109
- [162] J. Pielichowski, P. Król; *Polimery*, **1988**, 33, 182
- [163] T. Łazarewicz, J.T. Haponiuk, A. Balas; *e-polymers*, **2006**, 1
- [164] P. Pawłowski, A. Szymański, J. Kozakiewicz, J. Przybylski, G. Rokicki; *Przem. Chem.*, **2003**, 82, 953
- [165] G. Rokicki, A. Piotrowska; *Polymer*, **2002**, 43, 2927
- [166] G. Rokicki, A. Piotrowska, T. Kowalczyk, J. Kozakiewicz; *Polimery*, **1998**, 43, 483
- [167] P. Król; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 69, 169
- [168]. M. Podrez-Radziszewska, W. Głuszewski; *Współcz. Onkol.*, **2005**, 8, 365
- [169] M. Podrez-Radziszewska, M. Lachowicz, K. Haimann, W. Dudziński; *Inżynieria Materiałowa*, **2006**, 3, 651
- [170] B. Świerz-Motysia; *Polimery*, **2003**, 6, 434
- [171] C.T. Ratnam, K. Zaman; *Polym. Degrad. Stab.*, **1998**, 61, 47
- [172] W. Głuszewski, Z.P. Zagórski; *Współcz. Onkol.*, **2003**, 10, 787

- [173] Z. Ajji, I. Othman, J.M. Rosiak; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 229, 375
- [174] M. Kozicki, K. Filipczak, J. M. Rosiak; *Radiation Physics and Chemistry*, **2003**, 68, 827

## **IX. ZAŁĄCZNIKI**



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



## ZAŚWIADCZENIE

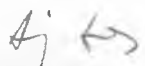
Niniejszym zaświadcza się, że

**pani mgr Beata Swinarew**

brała udział w projekcie  
„Regionalny Fundusz Stypendiów Doktoranckich 2”,

realizowanym w ramach  
Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki  
przez Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN

**prof. dr hab. Andrzej Dworak**

  
Dyrektor Centrum  
Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN

**prof. dr hab. Mieczysław Chorąży**

Przewodniczący Rady Naukowej  
Regionalnego Funduszu Stypendiów Doktoranckich 2

Zabrze, 31 sierpnia 2011



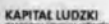
**dia**

## Laureatki

JM Rektor  
Politechniki Świętokrzyskiej

prof. Stanisław Adamczak, dr h.c.

Warszawa, kwiecień 2011



PARP



Politechnika Świętokrzyska

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



**Abstract**



**PAIP** | *Psychiatric Assessment and Intervention Program*